Infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Aromaten-metall-komplexen

Rolf Schneider

1962

Infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Aromaten-metall-komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Rolf Schneider
aus Dresden

München 1962

A. Schubert, München 5, Corneliusstr. 21 · Telefon 22 17 77

Berichterstatter: Prof. Dr. E. O. F i s c h e r

Tag der mündlichen Prüfung: 25. JULI 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Otto F i s c h e r am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität zu München in der Zeit von September 1959 bis April 1962 angefertigt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ernst Otto F i s c h e r ,

Dank zu sagen nicht nur für die unermüdliche Förderung der Arbeit durch wertvolle Anregungen und Diskussionen, sondern vor allem auch für sein grosses, stets hilfsbereites Verständnis in allen persönlichen Fragen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon W i b e r g , der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft bin ich für die Überlassung der Institutseinrichtungen sowie wertvoller Geräte zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. H.P. F r i t z danke ich herzlich für seine freundlichen Hinweise zu zahlreichen theoretischen Fragen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0042

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

A) Strukturtypen von Aromaten-metall-verbindungen . 3

I. Molekülmodelle 3

II. Bindungsarten in Aromaten-metall-verbindungen 6
1. Elektrostatische Bindung 6
2. Lokalisierte σ-Bindung 8
3. Koordinativ-kovalente Bindung 1o
4. Zentrische σ-Bindung 11

B) Infrarotspektroskopische Untersuchungen 13

I. Zum Schwingungsverhalten von Komplexmolekülen 13
1. Anzahl der Normalschwingungen, spektroskopische Auswahlregeln 13
2. Abschätzung der Bandenlagen 19

II. Metall-cyclopentadienyle 2o
1. Metall-mono-cyclopentadienyle, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten 24
2. Ferrocen-artige Metall-di-cyclopentadienyle, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten 27
3. Metall-di-cyclopentadienyle mit gewinkelter Struktur, Abschätzung von Bindungswinkeln 3o
4. Metall-tri- und -tetra-cyclopentadienyle . 34

III. Metall-cyclopentadienyl-hydride und deren Hydrochloride 35
1. Strukturmöglichkeiten, bisherige Messergebnisse, spektroskopische Auswahlregeln . . 35
2. Messergebnisse, Diskussion 37

Seite

IV. Metall-di-indenyl- und -di-tetrahydro-indenyl-verbindungen 39
1. Eigenschaften, Struktur 39
2. Normalschwingungen und spektroskopische Auswahlregeln 41
3. Messergebnisse, Diskussion 46
a) Abschätzung von Symmetrietypen aus der Bandenzahl 46
b) Zuordnungen der Bandengruppen zu Schwingungstypen im NaCl-Bereich . . . 47
c) Zuordnungen von Banden im fernen Infrarot, Berechnung von Symmetrie-kraftkonstanten 51

V. Di-benzol-metall-komplexe 52
1. Struktur, spektroskopische Auswahlregeln . 52
2. Messergebnisse, Diskussion, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten 53

C) Röntgenographische Untersuchungen an Aromaten-metall-verbindungen 57

I. Grundlagen des Debye-Scherrer-Verfahrens . . 57

II. Bisherige Messergebnisse 59

III. Untersuchungen an Di-aromaten-metall-komplexen 61
1. Ferrocen-analoge Gitter 61
a) Di-cyclopentadienyl-beryllium 61
b) Cyclopentadienyl-chrom-benzol und Cyclopentadienyl-mangan-benzol 68
2. Di-benzol-chrom-analoge Gitter 68
3. Ruthenocen-analoge Gitter 73
4. Andere Gittertypen 76

IV. Untersuchungen an anderen Cyclopentadienyl-metall-komplexen 8o

Seite

D) Experimenteller Teil 83

I. Infrarot-spektroskopische Messungen 83
1. Aufnahme der Spektren 83
2. Eichung des Gerätes 83
3. Vorbereitung der Substanzen 84

II. Kristallographische Untersuchungen 85
1. Aufnahme und Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen 85
a) Indizierung für das kubische System . . 86
b) Indizierung für das rhombische System . 87
c) Indizierung für das monokline System . 88
2. Dichtebestimmungen 89

III. Darstellung von Substanzen 91
1. Di-cyclopentadienyl-quecksilber 91
2. Cyclopentadienyl-indium 91
3. Di-indenyl-eisen 92
4. Di-cyclopentadienyl-calcium und Di-cyclopentadienyl-strontium 92

E) Zusammenfassung 93

Literaturverzeichnis 96

E i n l e i t u n g

Schon kurz nach der Entdeckung des Ferrocens [1) 2)] und des Di-benzol-chroms [3)] waren die Struktur- und Bindungsverhältnisse dieser Komplexe, die sich offensichtlich von den bis dahin bekannten Metallorganylen grundlegend unterscheiden, Gegenstand lebhafter Diskussionen. Als durch breite und systematische Variation sowohl der Metalle als auch der organischen Liganden zahlreiche Analoga der zuerst aufgefundenen Verbindungen dargestellt werden konnten, gewannen diese Fragen immer mehr an Interesse [4) 5) 6) 7)]. Zu ihrer Behandlung wurden physikalische Untersuchungsmethoden in grossem Umfange angewandt, wobei die Ergebnisse spektroskopischer, kristallographischer und magnetischer Messungen besondere Bedeutung erlangten.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch Aufnahme und Deutung von Spektren im langwelligen Infrarotbereich sowie durch Herstellung und Vergleich von Debye-Scherrer-Diagrammen weitere Aufschlüsse über Molekülgestalt, Kristallstruktur und Bindungscharakter von Aromaten-metallkomplexen zu erhalten.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen erstreckten sich auf vier Gruppen von Verbindungen:

1. Metall-cyclopentadienyle,
2. Metall-cyclopentadienyl-hydride,
3. Metall-indenyle und -tetrahydro-indenyle und
4. Metall-benzol-komplexe.

Da für die Metall-indenyle und -tetrahydro-indenyle bisher noch keine Messungen im kurzwelligen Bereich vorlagen, wurden zusätzlich deren Spektren mit NaCl-Prisma von 5000/cm bis 600/cm aufgenommen und diskutiert.

Gegenstand der röntgenographischen Untersuchungen waren in erster Linie Metall-di-cyclopentadienyle und Di-benzol-

metall-komplexe. Daneben wurden auch orientierende Messungen an Mono-, Tri- und Tetra-cyclopentadienylen und an Komplexen von Mesitylen und Hexamethylbenzol durchgeführt.

A) Strukturtypen von Aromaten-metall-verbindungen

I. Molekülmodelle

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Strukturen von Komplexmolekülen schematisch wiederzugeben. Für eine Diskussion der Symmetrieeigenschaften und der Schwingungsfreiheitsgrade ist die Darstellung von Massenpunktmodellen vorteilhaft: man bildet nur die Atomzentren ab und verbindet sie durch Striche miteinander. Beispielsweise wären für die Komplexe der Zusammensetzung $Me(C_5H_5)$, $Me(C_5H_5)_2$, $Me(C_5H_5)_3$ und $Me(C_5H_5)_4$ - zunächst ohne Berücksichtigung der Bindungsart zwischen Ring und Metall - die in Abb. 1 wiedergegebenen Strukturtypen denkbar (es wurden nur die höchstsymmetrischen Formen abgebildet, zumal ihnen erhöhte Wahrscheinlichkeit zukommt).

Bei allen Verbindungen, die mehrere C_5H_5-Reste am Zentralatom enthalten, sind auch "gemischte" Strukturen zu diskutieren, in denen die Ringe teils zentrisch, teils lokalisiert gebunden sind.

Im Gegensatz zum C_5H_5-Rest vermag Benzol als Komplexligand keine lokalisierte Metall-Kohlenstoff-Bindung zu bilden; für die Verbindungen $(C_6H_6)_2Me$ und $(C_6H_nR_{6-n})_2Me$ sind daher nur zentrische Strukturen analog zu Abb. 1 c), d), f) oder g) möglich.

Ein Nachteil der Massenpunktmodelle ist, dass sie die Raumerfüllung der Moleküle nur ungenügend wiedergeben. Für die Beurteilung kristallographischer Messergebnisse eignen sich daher wesentlich besser Darstellungen, die die Elektronendichteverteilung um das Atomzentrum und damit die Möglichkeit der maximalen Annäherung zweier Moleküle im Gitter berücksichtigen. Solche Modelle liegen in Form der Atomkalotten nach Stuart [8] vor. Abb. 2 zeigt die Atomanordnungen, die den Formen a), b), d), e) und f) in Abb. 1 entsprechen.

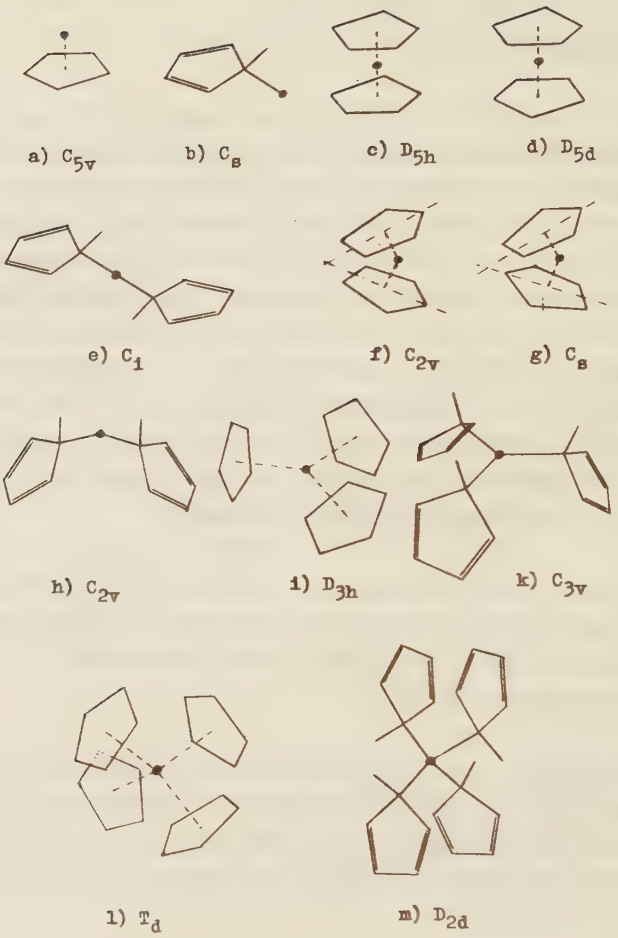


Abb. 1 Massenpunktmodelle von Cyclopentadienyl-metall-komplexen und ihre Symmetriegruppen

(Die in den Ringebenen liegenden C-H-Bindungen wurden weggelassen)

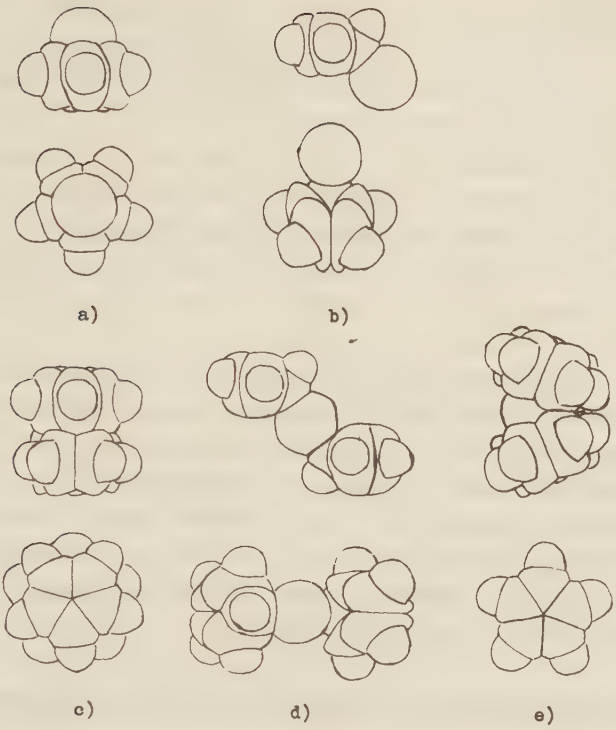


Abb. 2 Kalottenmodelle von Cyclopentadienyl-metall-komplexen

Ein Molekül $Me(C_5H_5)_2$ mit Doppelkegelstruktur nach Abb.2c) hat demnach bei einem Abstand C-Me von 2,04 Å (wie er beispielsweise im Ferrocen vorliegt) annähernd die Gestalt eines Zylinders von der Höhe 6,6 Å und dem Durchmesser 6,2 Å mit leicht abgerundeten Kanten und einer äquatorialen, durchschnittlich 1,4 Å breiten und 0,3 - 0,4 Å tiefen Einschnürung [9]. Dieselben Abmessungen träfen auch bei frei drehbaren oder auf Deckung stehenden Ringen zu. Wenn die Ringe schräg stehen wie in Abb. 2 e), geht diese Gestalt in eine "herzförmige" über. Bei Vorliegen einer Struktur mit lokalisierten Bindungen nach 2 d) dagegen

könnte das Molekül etwa als "hantelförmig" bezeichnet werden; seine grösste Länge würde - gleichen Metall-Kohlenstoff-Abstand wie im ersten Beispiel vorausgesetzt - 11 Å, seine Breite 6 Å und seine mittlere Höhe 4 Å betragen. Der äquatoriale Einschnitt wäre mit 3 x 0,6 Å (von oben und unten) und 3,5 x 1,2 Å (von den Seiten) wesentlich stärker ausgeprägt. Ähnlich tiefgreifende Unterschiede ergeben sich beim Vergleich der Kalottenmodelle anderer Komplexe mit lokalisiert beziehungsweise zentrisch gebundenen Ringen.

Diese Art der Darstellung lässt bei einigen Modellen auch sterische Hinderungen erkennen. Beispielsweise erscheint es unmöglich, vier Cyclopentadienylringe in einer Ebene um ein Metallatom in einem für zentrische oder lokalisierte Bindungen genügend kleinen Abstand anzuordnen. Die Bindungsrichtungen vom Metall zu den Ringen in den Komplextypen $Me(C_5H_5)_4$ sollten demnach räumlich (genau oder annähernd tetraedrisch) verlaufen.

II. Bindungsarten in Aromaten-metall-verbindungen

Chemische und physikalische Befunde und daran anknüpfende theoretische Überlegungen haben zu Vorstellungen darüber geführt, welche Arten von Bindungen zwischen Metallatomen und aromatischen Ringen möglich sind. Auf dieser Grundlage erscheint eine Einteilung in vier unterschiedliche Verbindungsgruppen zweckmässig.

1. Elektrostatische Bindung

Cyclopentadien vermag ebenso wie einige andere Kohlenwasserstoffe gegenüber starken Protonenacceptoren im Sinne des Gleichgewichts

$$C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5^- + H^+$$

als Säure zu reagieren.

	Fp. (°C)	HV-Subl. (°C)		Fp. (°C)	HV-Subl. (°C)
LiCp		265	$InCp_3$	Z 130	Z
NaCp			$SbCp_3$		
K Cp			$BiCp_3$	Z 75	
RbCp		265-280	$ScCp_3$	240	200
CsCp		240-270	Y Cp_3	295	220
InCp	110 (Z)	50	$LaCp_3$	395	260
TlCp	230 (Z)	80	$CeCp_3$	435	230
			$PrCp_3$	420	220
$BeCp_2$	59 -60	25	$NdCp_3$	380	220
$MgCp_2$	176-178	200	$SmCp_3$	365	220
$CaCp_2$		260	$GdCp_3$	350	220
$SrCp_2$		360-440	$DyCp_3$	302	220
$BaCp_2$		420-460	$ErCp_3$	285	200
$SnCp_2$	104-105	90	$YbCp_3$	273	150
$PbCp_2$	Z 139	80	$TiCp_3$	130 (Z)	Z
$ZnCp_2$	190 (Z)	100	$ZrCp_3$		160
$HgCp_2$	85 (Z)	Z	U Cp_3		110-120
$TiCp_2$	130 (Z)	120	Mo_2Cp_6		
V Cp_2	168	100			
$CrCp_2$	173	60	$SnCp_4$	71- 73	
$MnCp_2$	173	100	$ZrCp_4$		160
$FeCp_2$	173-174	100	$HfCp_4$		160
$RuCp_2$	199-200	120	$NbCp_4$		
$OsCp_2$	229-230	100	$TaCp_4$		
$CoCp_2$	173-174	80	$MoCp_4$		
$NiCp_2$	173-174	80	$ThCp_4$		170-190
			U Cp_4		
			W Cp_6		

Tab. 1 Schmelzpunkte und Hochvakuum-Sublimationstemperaturen von Cyclopentadienyl-metall-verbindungen (Cp = C_5H_5)

Das Cyclopentadienyl-Anion, für das die Gestalt eines ebenen Fünfecks mit symmetrischer Verteilung der negativen Ladung anzunehmen ist, kann mit Metallionen salzartige Verbindungen $Me^{n+}(C_5H_5)_n^-$ eingehen. Substanzen dieses Typs sollten empfindlich gegenüber protonenaktiven Stoffen und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln sein und unter dem Einfluss der elektrostatischen Anziehungskräfte thermisch recht stabile Gitter bilden. Ein Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten Schmelzpunkte und Hochvakuum-Sublimationstemperaturen der bisher bekannten Metall-cyclopentadienyle zeigt, dass die Verbindungen von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba und der Seltenen Erden bestimmt in diese Gruppe gehören.

Infrarotspektroskopisch sollten sich der negativ geladene Fünfring durch charakteristische C-C- und C-H-Frequenzen und eine rein elektrostatische Bindung durch das Fehlen von Metall-Ring-Schwingungen bemerkbar machen.

Eine völlig salzartige Bindung ist jedoch nur als idealisierter Grenzfall anzunehmen. Bevorzugt dürften sich Bindungsarten ausbilden, die Übergänge zu den kovalenten Typen 2), 3) oder 4) mit mehr oder minder grossem ionogenen Anteil darstellen.

2. Lokalisierte σ-Bindung

Eine normale kovalente Bindung, wie sie in vielen Metallorganylen (beispielsweise in $Hg(C_6H_5)_2$ oder $Zn(C_2H_5)_2$) vorliegt, scheint auch bei Verbindungen gewisser Metalle mit dem Cyclopentadienylrest möglich zu sein. Da die Bindungsrichtungen des Methylen-Kohlenstoffatoms im Cyclopentadienylring durch die sp^3-Hybridisierung festgelegt sind, kommen für Verbindungen dieser Art nur Molekülgestalten nach Abb. 1 b), e), h), k) oder m) in Betracht.

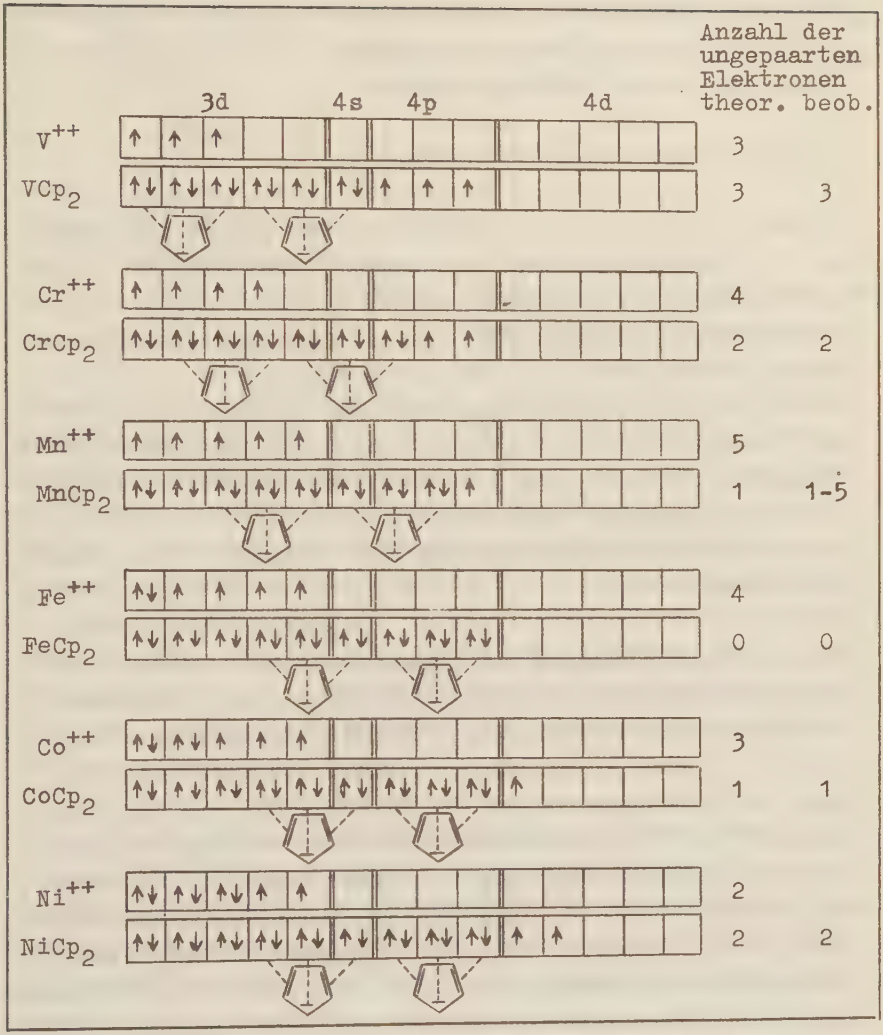


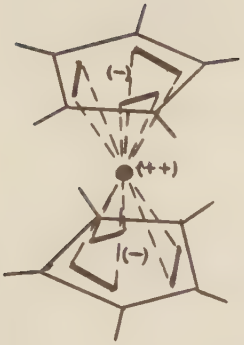
Abb. 3 Elektronenbesetzungsschemata einiger Metallcyclopentadienyle (Cp = C_5H_5)

Im Infrarotspektrum sollten einerseits die charakteristischen Schwingungen des konjugierten Doppelbindungssystems des Ringes und andererseits die Metall-Kohlenstoff-Schwingungen im gleichen Wellenlängenbereich wie die anderer Metallorganyle zu beobachten sein.

3. Koordinativ-kovalente Bindung

Charakteristisch für Verbindungen dieses Typs ist, dass das π-Elektronensextett des aromatischen Systems in seiner Gesamtheit zur Bindung an das Metall in Anspruch genommen wird. Die Stabilität der so gebildeten Komplexe hängt offenbar entscheidend davon ab, dass die π-Elektronen die freien Energieniveaus des Metalls auffüllen und dieses dadurch die Konfiguration des nächsthöheren Edelgases erreicht oder ihr zumindest nahekommt (Edelgasregel von Fischer, vgl. Abschnitt B/II/2). Abb. 3 zeigt diesen Sachverhalt schematisch bei einigen π-Cyclopentadienyl-komplexen.

Die Art dieser Bindung bedingt, dass alle C-Atome eines Ringes gleich weit vom Metall entfernt sind, es kommen also pyramidale Strukturen im Sinne von Abb. 1 a), c), d), f), g), i) oder l) zustande. In theoretischer Hinsicht wurde das Bindungsproblem von verschiedenen Seiten diskutiert [5) 6) 7)]; unterschiedliche Auffassungen ergaben sich vor allem in den Fragen, welche Symmetrie der Bindung zukommt und wie die Elektronenladung zwischen Metall und Liganden verteilt ist. Nach Fischer und Ruch ermöglichen beispielsweise im Ferrocen die sechs π-Elektronenpaare der beiden einfach negativ geladenen Cyclopentadienylringe sechs koordinative Kovalenzen, die vom zentralen Fe^{++}-Ion ausgehen. Die Bindungsrichtungen verlaufen trigonal antiprismatisch (nahezu oktaedrisch), eine Fixierung der C-Atome oder der C-C-Bindungen in Bezug auf diese Richtungen wird nicht angenommen (Abb. 4). Das Zentralmetall hat bei dieser Betrachtungsweise die Koordinations-



zahl sechs; in Übereinstimmung mit chemischen Befunden ergibt sich eine gewisse Analogie der Aromaten-metall-komplexe zu Metall-carbonylen, -isonitrilen und -cyaniden.

Abb. 4 Bindungsanordnung im Ferrocen nach Fischer und Ruch

Ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen von koordinativ-kovalenten Bindungen ist neben der röntgenographisch zu ermittelnden Molekülgestalt vor allem das magnetische Verhalten der Aromaten-metall-komplexe: die Verbindungen mit aufgefüllten Edelgasschalen müssen diamagnetisch sein, während fehlende oder überschüssige Elektronen schwachen Paramagnetismus bewirken. Dagegen wäre bei Vorliegen salzartiger oder normaler kovalenter Bindungstypen für einige Übergangsmetall-verbindungen starker Paramagnetismus zu erwarten. Tatsächlich konnten diese Voraussagen stets bestätigt werden (vgl. Abb. 3).

Im Infrarotspektrum sind die C-C- und C-H-Frequenzen des komplex gebundenen aromatischen Systems charakteristisch; aus Anzahl und Lage der im langwelligen Bereich auftretenden Gerüstschwingungen sollten Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie und die Festigkeit der Komplexbindung möglich sein.

4. Zentrische σ-Bindung

Einige in der vorliegenden Arbeit untersuchte Cyclopentadienyl-komplexe von Hauptgruppenmetallen weisen Kriterien auf, die nicht mit den bisher beschriebenen Bindungstypen

vereinbar sind. Aus infrarotspektroskopischen Befunden wurde für diese Verbindungen eine delokalisierte, zentrische σ-Bindung zwischen Ring und Metall postuliert (vgl. Abschnitt B/II).

B) Infrarotspektroskopische Untersuchungen

I. Zum Schwingungsverhalten von Komplexmolekülen

1. Anzahl der Normalschwingungen, spektroskopische Auswahlregeln

Jedes Atom besitzt in freiem Zustande drei Freiheitsgrade der Translationsbewegung in den Richtungen der rechtwinkligen Koordinatenachsen x, y und z. Beim Übergang von N Atomen in den Verband eines Moleküls kann dieses Translationen und Rotationen nur noch als Ganzes ausführen. Zur Beschreibung dieser beiden Bewegungsmöglichkeiten genügen je drei Freiheitsgrade (beim Sonderfall des linearen Moleküls ist die Rotation durch nur zwei Freiheitsgrade festgelegt). Die restlichen 3N - 6 (für lineare Gebilde 3N - 5) Freiheitsgrade geben die Schwingungsmöglichkeiten der Atome im Molekül wieder.

Da sich die Frequenzbereiche der Liganden- und der Komplex-Gerüst-Schwingungen in Aromaten-metall-komplexen von einander trennen lassen (vgl. Abschnitt B/I/2), ist es für die Untersuchung von homöopolaren Metall-Ring-Bindungen sinnvoll und erlaubt, die inneren C-C- und C-H-Schwingungen der Liganden zu vernachlässigen und sie als starre Scheiben zu betrachten. Tab. 2 gibt die Anzahl der möglichen Schwingungen für die Liganden und das Molekülgerüst von Cyclopentadienyl-komplexen wieder.

Die Eigenschaften der Schwingungen in Bezug auf ihre Infrarot- und Raman-aktivität hängen von den Symmetrieverhältnissen der Moleküle ab, aus denen sich die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen spektroskopischen Auswahlregeln ableiten lassen [10].

	Gesamt 3N - 6	Liganden	Gerüst
(C_5H_5)	24	24	
$Me(C_5H_5)$	27	24	3
$Me(C_5H_5)_2$	57	48	9 +)
$Me(C_5H_5)_3$	87	72	15
$Me(C_5H_5)_4$	117	96	21

+) gilt auch für beliebige andere MeR_2-Kompl.

Tab. 2 Anzahl der Normalschwingungen von Metall-cyclopentadienyl-komplexen

Punktgruppe	C_{5v}	C_s
1. Me-Ring-Valenz	A_1	A"
2. Ring-Kipp	E_1	A'
		A'
Anzahl der IR-aktiven Schwingungen	2	3

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

C_{5v}			C_s		
A_1	M_z	p	A"	M_z	dp
E_1	$M_\perp$	dp	A'	M_x	p
			A'	M_y	p

Tab. 3 Gerüstschwingungen von Mono-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Die Aktivitätsangaben bedeuten:

Infrarot: ia = inaktiv,
$M_{x,y,z}$ = aktiv (Moment in Richtung der x-, y-, z-Achse);

Raman: p = polarisiert, p^+ = teilpolarisiert,
dp = depolarisiert, vb = verboten.

Punktgruppe	D_{5d}	D_{5h}	C_i
1. sym. Me-Ring-Valenz	A_{1g}	A_1'	A_g
2. Torsion	A_{1u}	A_1''	A_u
3. as. Me-Ring-Valenz	A_{2u}	A_2''	A_u
4. sym. Ring-Kipp	E_{1g}	E_1''	A_g A_u
5. as. Ring-Kipp	E_{1u}	E_1'	A_g A_u
6. Ring-Me-Ring-Deformation	E_{1u}	E_1'	A_g A_u
Anzahl der IR-aktiven Schwingungen	3	3	5

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

D_{5d}			D_{5h}			C_i		
A_{1g}	ia	p	A_1'	ia	p	A_g	ia	p
A_{1u}	ia	vb	A_1''	ia	vb	A_u	M_{xyz}	vb
A_{2u}	M_z	vb	A_2''	M_z	vb			
E_{1g}	ia	dp	E_1'	$M_\perp$	vb			
E_{1u}	$M_\perp$	vb	E_1''	ia	dp			

Tab. 4 Gerüstschwingungen von linearen Di-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Punktgruppe	D_{5d}	C_{2v}	C_s	C_2 +)	C_1
		$z \rightarrow y$			
		$\sigma_h \rightarrow \sigma_v(xy)$			
1. sym. Me-Ring-Valenz	A_{1g}	A_1	A'	A	A
2. Torsion	A_{1u}	A_2	A"	A	A
3. as. Me-Ring-Valenz	A_{2u}	B_2	A"	B	A
4. sym. Ring-Kipp	E_{1g}	A_2	A'	A	A
		B_2	A'	B	A
5. as. Ring-Kipp	E_{1u}	A_1	A"	B	A
		B_1	A"	A	A
6. Ring-Me-Ring-Deformation	E_{1u}	A_1	A"	A	A
		B_1	A"	B	A
Anzahl der IR-aktiven Schwingungen	3	7	9	9	9

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

D_{5d}			C_{2v}			C_s			C_2		
A_{1g}	ia	p	A_1	M_z	p	A'	$M_\perp$	p^+	A	M_z	p^+
A_{1u}	ia	vb	A_2	ia	dp	A"	M_z	dp	B	$M_\perp$	dp
A_{2u}	M_z	vb	B_1	M_x	dp						
E_{1g}	ia	dp	B_2	M_y	dp				C_1		
E_{1u}	$M_\perp$	vb							A	M_{xyz}	p^+

+) Die Punktgruppe C_2 kommt für Di-indenyl-verbindungen in Betracht (vgl. Abschnitt B/IV/2) und wurde deshalb hier mit aufgenommen.

Tab. 5 Gerüstschwingungen von gewinkelt gebauten Di-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Punktgruppe	D_{3h}	C_{3v}
1. sym. Me-Ring-Valenz	A_1'	A_1
2. sym. Torsion	A_1''	A_2
3. Ring-Kipp, Gleichtakt (∥)	A_2'	A_2
4. sym. Deformation	A_2''	A_1
5. Ring-Kipp, Gleichtakt (⊥)	A_2''	A_1
6. as. Me-Ring Valenz	E'	E
7. as. Deformation	E'	E
8. as. Torsion	E"	E
9. as. Ring-Kipp, Gegentakt (∥)	E"	E
1o. as. Ring-Kipp, Gegentakt (⊥)	E"	E
Anzahl der IR-aktiven Schwingungen	4	8

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

A_1'	ia	p	A_1	M_z	p
A_1''	ia	vb	A_2	ia	vb
A_2'	ia	vb	E	$M_\perp$	dp
A_2''	M_z	vb			
E'	$M_\perp$	dp			
E"	ia	dp			

Tab. 6 Gerüstschwingungen von Tri-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Punktgruppe	T_d	D_{2d}	C_{2v}	C_1
1. sym. Valenz	A_1	A_1	A_1 (π)	A
2. sym. Deformation	E	A_2	A_1 (π)	A
3.		B_1	A_2(γ,s)	A
4. as. Valenz	F_2	B_2	A_1(π)	A
5.		E	B_1 (σ)	A
6.			B_2(γ,a)	A
7. as. Deformation	F_2	B_2	A_1 (π)	A
8.		E	B_1 (σ)	A
9.			B_2(γ,a)	A
1o. sym. Torsion	A_2	A_2	A_2(γ,s)	A
11. as. Torsion	E	A_1	A_1 (π)	A
12.		B_1	A_2(γ,s)	A
13. sym. Ring-Kipp	F_1	A_2	A_2(γ,s)	A
14.		E	B_1 (σ)	A
15.			B_2(γ,a)	A
16. as. Ring-Kipp	F_2	B_2	A_1 (π)	A
17. (Gleichtakt)		E	B_1 (σ)	A
18.			B_2(γ,a)	A
19. as.Ring-Kipp	F_2	B_2	A_1 (π)	A
2o. (Gegentakt)		E	B_1 (σ)	A
21.			B_2(γ,a)	A
Anzahl der IR-aktiven Schwingungen	4	9	18	21

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

T_d			D_{2d}			C_{2v}			C_1		
A_1	ia	p	A_1	ia	p	A_1 (π)	M_z	p	A	M_{xyz}	p^+
E	ia	dp	A_2	ia	vb	A_2(γ,s)	ia	dp			
F_1	ia	vb	B_1	ia	p^+	B_1 (σ)	M_x	dp			
F_2	M_{xyz}	dp	B_2	M_z	dp	B_2(γ,a)	M_y	dp			
			E	M_{xy}	dp						

Tab. 7 Gerüstschwingungen von Tetra-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Aus den Tabellen 3, 4, 5, 6 und 7 geht hervor, welche Strukturtypen der Mono-, Di-, Tri- und Tetra-cyclopentadienyl-komplexe prinzipiell durch die Anzahl ihrer infrarot-aktiven Gerüstschwingungen unterscheidbar sind. Allerdings ist der Messbereich des CsBr-Prismas auf Frequenzen zwischen 700/cm und 250/cm beschränkt. Die folgende Abschätzung dient deshalb dazu, die Zahl der innerhalb dieser Grenzen wahrscheinlich auftretenden Banden für die verschiedenen Strukturtypen zu ermitteln.

2. Abschätzung der Bandenlagen

Die bisherigen, reichen Erfahrungen zeigen, dass für aromatische und quasi-aromatische Systeme wie das Benzol und den Cyclopentadienylrest die C-C- und C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen im wesentlichen im Bereich von 4000/cm bis 600/cm liegen müssen. Über die Spektren der Cyclopentadienyl-komplexe in diesem Gebiet liegt eine zusammenfassende Arbeit vor, in der aus den Schwingungen innerhalb der Ringe auch Schlüsse auf die Natur der Metall-Ring-Bindungen gezogen werden [11].

Für die inneren "Gerüst"-Schwingungen der Komplexe als XY-, XY_2-, XY_3- oder XY_4-Modelle lassen sich durch Vergleiche mit ähnlich gebauten Verbindungen wie z.B. $Zn(CH_3)_2$, $Cd(CH_3)_2$ oder $HgCl_2$ [12] als obere Grenzen der Frequenzlagen 600/cm, wahrscheinlich sogar 500/cm abschätzen. Durch bisherige Ergebnisse an $Fe(C_5H_5)_2$, $Ru(C_5H_5)_2$ [13] und $Cr(C_6H_6)_2$ [14] wird diese Überlegung vollauf bestätigt. Dabei sollen in Übereinstimmung mit der spektroskopischen Theorie und den gesammelten Erfahrungen die infrarot-aktiven asymmetrischen Frequenzen stets höher als die raman-aktiven symmetrischen liegen. Des weiteren hat sich aus den angeführten Untersuchungen ergeben, dass die Ring-Kipp-Schwingung höher liegt als die Valenz-Schwingung gleicher Symmetrie. Für die Deformations-Schwingung des YXY-Modells ergibt sich, entsprechend der wesentlich

kleineren Kraftkonstante der Deformation im Vergleich zur Valenz-Kraftkonstante, folglich auch eine niedrigere Frequenz, die erfahrungsgemäss (vergleiche CO_2, CS_2 usw. [12]) bei etwa dem halben Wert der symmetrischen Valenz-Frequenz liegt, d. h. in unseren Fällen < 2oo/cm.

Es ergibt sich demnach, dass für die Strukturen 1 a), c), d), f), g) und i), die den grössten Teil der untersuchten Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienyle beschreiben, jeweils nur zwei Normalschwingungen im Messbereich des CsBr-Prismas zu beobachten sein werden, wenn die Bindung rein homöopolaren Charakter hat. Enthält sie heteropolare Anteile, so werden die Gerüstfrequenzen nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben, bis schliesslich bei Vorliegen einer reinen Ionenbeziehung überhaupt keine Metall-Ring-Schwingungen mehr möglich sind. Es treten dann im langwelligen Bereich nur noch Gitterschwingungen der Kristalle auf. Entsprechend der Durchlässigkeitsgrenze des CsBr-Prismas werden im folgenden diejenigen Komplexe, die oberhalb 25o/cm keine Metall-Ring-Frequenzen aufweisen, als "überwiegend heteropolar" bezeichnet - mit einer Einschränkung (zentrische σ-Bindung) auf die später eingegangen sei.

II. Metall-cyclopentadienyle

Tab. 8 enthält die in den Spektren von Mono-, Di-, Tri- und Tetra-cyclopentadienylen im fernen Infrarot beobachteten Banden. Ausserdem wurden einige Spektren anderer Verbindungen aufgenommen, deren Kenntnis für Vergleichszwecke wesentlich erschien. Die zur Aufnahme der Spektren verwendete Apparatur war mit einer CaF_2-Reststrahlenplatte ausgerüstet, ausserdem wurde der Substanzraum mit trockenem Stickstoff gespült. Auf diese Weise konnten die sonst in diesem Bereich sehr störenden, starken Wasserabsorptionen und Streulichtanteile unterdrückt und die Qualität der Spektren wesentlich gesteigert werden.

C_5H_6 fl.	LiCp	NaCp	KCp	RbCp	CsCp
657 s	66o sw	659 m	---	---	673 656
559 sw b	559 sw b 538 s b	6o8 sw 559 sw			556
483 m 462 w 4o1 sw					
		315 w sb			

InCp	TlCp	CpHgJ	$CpTiCl_3$	$CpVCl_3$
		687 s		
649 w	658 sw	664 sw	662 sw	658 sw
		64o w		621 sw
		61o w		
		562 sw b	546 sw b	
			486 w	
			458 s	447 s
			422 sh	
			414 ss	
		366 s b		375 ss b
329 s			33o s	32o s
				29o m b

Tab. 8, 1. Teil Spektren von Mono-cyclopentadienyl-metall-komplexen (Cp = C_5H_5)

Die den Wellenzahlangaben beigefügten Buchstaben bezeichnen die Stärke der Banden, und zwar bedeuten:

ss = sehr stark,
s = stark,
m = mittelstark,
w = schwach,
sw = sehr schwach,
sh = Schulter,
b = breit.

$OsCp_2$	$RuCp_2$	$FeCp_2$	$(FeCp_2)BF_4$	$K(BF_4)$	$NiCp_2$
662 sw	662 sw	669 sw	678 sw		662 sw
623 w	624 sw	624 sw b	645 w		621 sw
				61o w	
59o sw	59o sw		583 sw		
		567 sw b	545 w	531 s	
			51o s	52o s	
485 sw	495 w b	49o s	5oo sw	482 w	
474 w		478 s			
428 ss	446 ss		423 m b		
353 s	379 s				355 s

$CoCp_2$	$(CoCp_2)NO_3$	$MnCp_2$	$CrCp_2$	Cp_2CrBr	VCp_2
664 sw	662 w	66o w	66o w	661 sw	662 w
		61o m		621 sw	
	592 w b		578 w	578 m b	
499 sw	5oo m			482 m	
464 m	461 s				
			429 s		422 s
355 s b			4o8 m sb	367 m b	379 s

Cp_2VCl	Cp_2TiCl_2	$SnCp_2$	$PbCp_2$	Cp_2BiCl	$ZnCp_2$
	667 w	66o w	656 w	66o sw	66o w
	597 m	(544 sw)	(588 sw)	584 w	613 s
416	414 s				
4oo	4o2 s				
	397 sh				
354	361 ss b				345 s
	3o6 m sh				
	298 ss b	26o m b			

$HgCp_2$	$BeCp_2$	$MgCp_2$	$CaCp_2$	$SrCp_2$	$BaCp_2$
66o sw	662 w	662 m	662 w	662 sw	662 sw
645 sh					652 sw
633 s			625 m	631 m	625 sw
61o w					
563 m	587 sw	52o s			
	414 m	439 m b			
331 s b					
		(28o m b)			

Tab. 8, 2. Teil Spektren von Di-cyclopentadienyl-metall-komplexen

$BiCp_3$	$TiCp_3$	$ZrCp_3$	$InCp_3$	UCp_3
673 sw				
662 sw	662 sw	658 m		
		637 w	631 sh	
6o8 sw	6o9 m	599 sh	612 s	6o1 s
			594 ss	
	57o m	576 s	58o m sh	562 w
				543 w
	413 ss			
	372 m		338 ss	
			329 sh	
			324 sh	
		283 s	3o7 s	27o w

Tab. 8, 3. Teil Spektren von Tri-cyclopentadienyl-metall-komplexen

$HfCp_4$	$NbCp_4$	$TaCp_4$	$MoCp_4$	$ThCp_4$
614 m	619 m	621 s	612 m	6o3 m
	597 sw	581 m	591 w sh	
	473 w			
	459 w		429 w	
	387 s	392 m	413 w	393 s
	359 ss			
	35o sh			
296 m				
274 w				

$ZrCp_4$	UCp_4
---	---

Tab. 8, 4.Teil Spektren von Tetra-cyclopentadienyl-metall-komplexen

Metall-Ring-Schwingungen treten offensichtlich in allen Cyclopentadienylen der Nebengruppenelemente mit Ausnahme des $Mn(C_5H_5)_2$, $Zr(C_5H_5)_4$ und $U(C_5H_5)_4$ auf, dagegen fehlen sie bei einer Reihe von Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Diese Verbindungen könnten - gemäss der oben gegebenen Definition - als vorwiegend elektrostatisch bezeichnet werden. Während diese Festlegung auf die schwerflüchtigen, sehr hydrolyseempfindlichen Cyclopentadienyle von K, Rb, Cs, Ca, Sr und Ba sicher zutrifft, ergeben sich für Verbindungen wie $Tl(C_5H_5)$, $Pb(C_5H_5)_2$ und $Bi(C_5H_5)_3$ gewisse Widersprüche zum chemischen Verhalten. Diese Komplexe sind zum Teil leicht sublimierbar, teilweise auch gut wasserbeständig, so dass eine Ionenbeziehung unwahrscheinlich wird. Da für die Komplexbindung in Hauptgruppenelementen nicht ohne weiteres unbesetzte d-Niveaus zur Verfügung stehen, ist hier eine nichtlokalisierte, vom Metall auf das Ringzentrum gerichtete σ-Bindung zu diskutieren. Wie beispielsweise auch bei $Sn(C_5H_5)_2$ beobachtet wurde, rufen solche Bindungen Infrarotbanden im Bereich um oder jenseits 250/cm hervor. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen dieser Bindungsart und einer vorwiegend heteropolaren Bindung ist auf Grund der experimentell bedingten Frequenzbeschränkung noch nicht möglich.

1. Metall-mono-cyclopentadienyle, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten

Von den Alkalimetall-cyclopentadienylen zeigen nur die Verbindungen des Lithiums und des Natriums Banden im fernen Infrarot. Es lag nahe, die gefundenen Frequenzen zur Ermittlung der Bindungskraftkonstanten heranzuziehen. Exakte Werte für diese Konstanten sind jedoch nur dann zu erwarten, wenn alle im Molekül wirksamen Kräfte durch die Berechnung eines Valenzkraftfeldes mit Wechselwirkungsgliedern berücksichtigt werden. Dazu ist die Kenntnis sämtlicher Normalfrequenzen des Moleküls nötig. In unserem Fall konnten die raman-aktiven Schwingungen bis jetzt noch

nicht gemessen werden, so dass vorläufig auf die exakte Rechnung verzichtet werden muss.

Die Frequenz von Valenz-Schwingungen lässt sich jedoch anhand eines einfachen mechanischen Modells abschätzen. Werden nämlich zwei Massekugeln m_1 und m_2 durch eine elastische Spiralfeder verbunden (Abb. 5), so kann dieses Gebilde, wenn es durch Anstossen äussere Energie zugeführt bekommt, Schwingungen ausführen, in denen der Abstand $m_1 m_2$ mit der Zeit gesetzmässig variiert (harmonischer Oszillator).

Abb. 5

Die Frequenz dieser Schwingungen hängt dabei von den Massen m_1 und m_2 sowie von der Direktionskraftkonstante k der Spiralfeder ab:

$$\tilde{\nu} = 2\pi\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\sec^{-1}) \qquad (I)$$

Die reduzierte Masse μ errechnet sich nach

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \qquad (II)$$

In erster Näherung ist dieses Gesetz auch für Valenzschwingungen eines Moleküls gültig, wenn man für m_1 und m_2 die Massen der an der Bindung beteiligten Atome oder Atomgruppen und für k die Bindungskraftkonstante ansetzt, kleine Schwingungsamplituden vorausgesetzt. Seine Anwendung liefert Werte, in denen die Abhängigkeit der Frequenz von den jeweils beteiligten Massen eliminiert ist. Die so erhaltenen "Symmetriekraftkonstanten" geben im allgemeinen die Grössenordnung der Bindungskraftkonstanten richtig wieder und können deshalb bei gleichem Bau der Moleküle für Vergleichszwecke herangezogen werden. Formt man (I) zweckmässig auf Wellenzahlen und relative Atommasseneinheiten um und löst nach k auf, so ergibt sich

$$k = 4\pi^2 . c^2 . M_1 . \nu^2 \frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(III)}$$

Dabei bedeuten:

c = Lichtgeschwindigkeit = 3.10^{10} cm.sec^{-1},
M_1 = Masse der Atomgewichtseinheit = $1{,}6600.10^{-24}$ g,
ν = Wellenzahl der asymmetr. Valenzschwingung in cm^{-1},
m_1 = Masse des Metallatoms,
m_2 = Masse eines Liganden - beide in relativen Einheiten,
k = Symmetriekraftkonstante in dyn.cm^{-1}
(1 dyn.cm^{-1} = 10^{-5} mdyn.Å^{-1}).

Das Ergebnis der Berechnungen zeigt Tab. 9.

	Ring-Kipp-Schwingung in cm^{-1}	Valenz-Schwingung in cm^{-1}	k in mdyn/Å
LiCp	(595)	538	1,1
NaCp	-	(315 ?)	1
KCp	-	-	-
RbCp	-	-	-
CsCp	-	-	-
InCp	-	329	2,5
TlCp	-	-	-
CpHgJ	562	366	
$CpTiCl_3$	546	414	
$CpVCl_3$	447	320 (290)	

Tab. 9 Gerüstfrequenzen von Metall-mono-cyclopentadienylen

Die im Spektrum von Li(C_5H_5) bei 538/cm auftretende starke Bande wurde mit Vorbehalt der Valenzschwingung von Struktur 1 a) zugeordnet, denn bei normalen metallorganischen Lithiumverbindungen wurde die Li-C-Valenzschwingung um 1050/cm gefunden; sie sinkt bei Ausbildung von Li-Brücken auf 920/cm und 880 - 820/cm ab [15]. Für die entsprechende

Zuordnung der breiten, schwachen Bande um 315/cm im Spektrum von $Na(C_5H_5)$ gelten ebenfalls Vorbehalte; die daraus ermittelte Symmetriekraftkonstante stimmt allerdings mit früheren Befunden einer zu 5o % ionischen Na-Ring-Bindung [16] befriedigend überein.

Für Indium-cyclopentadienyl wird auf Grund der hohen Kraftkonstante eine Struktur a) (Abb. 1) wahrscheinlich; auf alle Fälle dürfte eine σ-Bindung vorliegen.

Für die in Tab. 9 angeführten Cyclopentadienyl-metallhalogenide scheinen die nach Formel (III) errechneten Symmetriekraftkonstanten ein zu ungenaues Mass für die chemischen Stabilitätsverhältnisse zu liefern, so dass auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. Der sich für die Quecksilberverbindung ergebende sehr hohe Wert deutet jedoch darauf hin, dass hier eine lokalisierte σ-Bindung im Sinne der Struktur 1 b) vorliegt.

2. Ferrocen-artige Metall-di-cyclopentadienyle, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten

In dieser Gruppe weisen die Di-cyclopentadienyle von Mn, Ca, Sr und Ba mit Sicherheit eine heteropolare Bindung der Ringe an das Zentralatom auf. Sie zeigen demgemäss keine starken Banden im fernen Infrarot. Die beiden bei allen vier Verbindungen auftretenden schwachen Banden um 66o/cm und 631 - 61o/cm dürften auf Deformationsschwingungen des Fünfringes zurückzuführen sein.

Für die übrigen ferrocen-artigen Cyclopentadienyle wurden Symmetriekraftkonstanten berechnet, und zwar nach einem Ansatz, der ihre lineare YXY-Struktur berücksichtigt:

$$k = 4\pi^2 . c^2 . M_1 . \nu^2 \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + 2m_2} \qquad \text{(IV)} \quad [17]$$

	I	II	III	IV	V	VI
$OsCp_2$	428	353	2,8	14oo	831/823	0
$RuCp_2$	446	379	2,4	141o	821/811	0
$FeCp_2$	49o	478	2,7	14o8	814	0
$(FeCp_2)^+$	(5oo)	422	2,o	14o8	814	- 1
$CoCp_2$	464	355	1,5	1411	779	+ 1
$(CoCp_2)^+$	5oo	461	2,5			0
$NiCp_2$	(355)	355	1,5	1421	772	+ 2
$MnCp_2$	-	-	-			
$CrCp_2$	429	4o8	1,6			- 2
VCp_2	422	379	1,5	1422	774	- 3
$ZnCp_2$	?	345	1,5			
$MgCp_2$	52o	439	1,2	1428	758	
$CaCp_2$	-	-	-			
$SrCp_2$	-	-	-			
$BaCp_2$	-	-	-			

Tab. 1o Gerüstfrequenzen und Symmetriekraftkonstanten von Metall-di-cyclopentadienylen

Spalte

I = asymmetrische Ring-Kipp-Frequenz in cm^{-1},

II = asymmetrische Valenz-Frequenz in cm^{-1},

III = Symmetriekraftkonstante k in mdyn/Å,

IV = "C=C"-Frequenz in cm^{-1},

V = längstwellige γ_{CH}-Frequenz in cm^{-1},

VI = Abweichung der Elektronenzahl von der Edelgaskonfiguration

Die Zuordnungen der Gerüstfrequenzen und die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Tab. 1o.

Eine Schwierigkeit ergab sich bei der Zuordnung der Gerüstfrequenzen für das Ruthenocen. Während früher für die asymmetrische Ring-Kipp- und die asymmetrische Ring-Metall-Valenzschwingung Werte von 528 und 446/cm ange-

geben worden waren [13], konnten wir bei zwei verschiedenen Proben keine Bande bei 528/cm beobachten. Dagegen trat bei 379/cm stets eine mittelstarke Absorption auf. Wie Tab. 1o zeigt, liegt die daraus errechnete ungefähre Kraftkonstante unter den für Ferrocen und Osmocen ermittelten Werten, obwohl Ruthenocen thermisch der stabilste der drei Komplexe ist. Aus 446/cm für die Valenzfrequenz würde sich k = 3,5 mdyn/Å ergeben, dann wäre aber keine befriedigende Erklärung für die Ring-Kipp-Schwingung vorhanden. $Ru(C_5H_5)_2$ zeigt jedoch auch bei anderen Banden die Tendenz, sich ausserhalb gewisser Gesetzmässigkeiten zu stellen, wie sich aus den Spalten V und VI der Tab. 1o ergibt.

Im Gegensatz zu Ferrocen wurde für Ruthenocen im kristallinen Zustand die Symmetriegruppe D_{5h} gefunden [18]. Eine deshalb verschieden starke Kopplung der Ring-Metall-Schwingungen mit Ring-Schwingungen könnte für Ruthenocen eine zu niedrige Valenzfrequenz resultieren lassen, woraus sich die niedrige Kraftkonstante errechnet. Unter Berücksichtigung eines allgemeineren Ansatzes [19] findet man bei Einführung einer Wechselwirkungskonstante $k_{1/2}$, dass die in Tab. 1o nach Gleichung (IV) angegebenen k-Werte genauer als $k_1 - k_{1/2}$ angesehen werden müssen. Verwendet man die früher gefundenen Raman-Frequenzen [13], so lassen sich für $Fe(C_5H_5)_2$, $Ru(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$ die in Tab. 1o a) wiedergegebenen Konstanten berechnen.

	k_1	$k_{1/2}$	k/l^2 (in mdyn/Å)
$FeCp_2$	3,11	0,48	0,66
$RuCp_2$	3,3o	0,88	0,29
$NiCp_2$	1,68	0,18	0,o9

Tab. 1o a) Kraftkonstanten und Wechselwirkungsglieder von Di-cyclopentadienyl-verbindungen

Daraus ergibt sich, dass die aus Formel (IV) berechnete kleine Konstante k in Tab. 1o durch die extrem grosse Wechselwirkungskonstante bedingt ist.

In Tab. 1o werden auch die früher [11] gefundenen Regeln über den Einfluss des Charakters der Metall-Ring-Bindung auf gewisse Schwingungen im kurzwelligen Infrarotbereich bestätigt. Mit steigender Symmetriekraftkonstante der Metall-Ring-Valenz sinkt danach die Frequenz der Ring-C-C-"Mehrfachbindung" (weil die π-Elektronenpaare des Ringes mehr zur komplexen Bindung an das Metall beansprucht werden), dagegen steigt im gleichen Sinne die Frequenz der γ-C-H-Schwingungen an. Entsprechend der "Edelgasregel" nach Fischer [5] sind diejenigen Komplexe am stabilsten, bei denen die π-Elektronenpaare der Liganden eine Auffüllung der Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls zur nächsthöheren Edelgasschale ermöglichen.

3. Metall-di-cyclopentadienyle mit gewinkelter Struktur, Abschätzung von Bindungswinkeln

Für diese Gruppe von Verbindungen kommen Strukturen wie f), g) oder h) (Abb. 1) in Betracht, die von solchen wie c), d) oder e) durch das Vorhandensein eines Dipolmoments zu unterscheiden sein müssen. So besitzen beispielsweise Zinn-di-cyclopentadienyl und Blei-di-cyclopentadienyl Dipolmomente von 1,o2 und 1,63 Debye in Benzol [2o] und von 0,96 und 1,29 Debye in Cyclohexan [21]. Ferrocen-ähnliche Ligandenspektren und Messungen der kernmagnetischen Resonanzspektren [22] machen das Vorliegen von Struktur f) oder g) wahrscheinlich.

Für die Berechnung der Symmetriekraftkonstanten bei gewinkelt gebauten YXY-Molekülen gilt folgender Ansatz:

$$k = 4\pi^2 . c^2 . M_1 . \nu^2 \frac{m_1 . m_2}{m_1 + 2m_2 . \sin^2 \alpha} \qquad (V)$$ [23]

Dabei bedeutet α = halber Winkel zwischen den beiden Senkrechten vom Metall auf die Ringebenen.

Schätzt man die Kraftkonstante für $Sn(C_5H_5)_2$ durch Vergleich mit ähnlich empfindlichen Di-Cyclopentadienylen zu etwa 1,5 mdyn/Å ab und setzt sie in Formel (V) ein, so ergibt sich ein Wert von $2\alpha = 108^\circ$, wenn man die Bande bei 260/cm der Ring-Metall-Valenz-Schwingung zuordnet. Die entsprechende Frequenz von $Pb(C_5H_5)_2$ müsste bei sonst gleichen Verhältnissen um 230/cm liegen.

Für Beryllium-di-cyclopentadienyl wurde mit 2,46 D in Benzol und 2,24 D in Cyclohexan [21] ein noch höheres Dipolmoment gefunden. Das Infrarotspektrum der Verbindung als KBr-Pressling im kurzwelligen Bereich, das allerdings nicht sehr gut aufgelöst war, wies auf das Vorliegen von C-C-Doppelbindungen hin, auf Grund derer bisher eine Struktur mit einem zentrisch und einem lokalisiert gebundenen Ring diskutiert worden war [11] (Abb. 6). Das Auftreten von nur einer mittelstarken und einer sehr schwachen Bande im fernen Infrarot machte jedoch eine Überprüfung dieser Vorstellungen nötig, da eine "gemischte"Struktur nach Abb. 6 ein wesentlich komplizierteres Spektrum ergeben müsste. Es wurden deshalb nochmals NaCl-Spektren von $Be(C_5H_5)_2$ in Nujol- und Hostaflon-Aufschlämmungen sowie in Dampfform (bei 50 - 70° C) aufgenommen und mit denen von $Mg(C_5H_5)_2$, $Zn(C_5H_5)_2$ und $Sn(C_5H_5)_2$ verglichen (Tab. 11). Es ergibt sich - wenn man von den Bandenaufspaltungen und -verschiebungen der Dampfaufnahmen absieht - in den charakteristischen Frequenzbereichen eine klare Analogie des $Be(C_5H_5)_2$-Spektrums besonders zu dem von $Mg(C_5H_5)_2$. Die Dampfaufnahme konnte auch auf einen Teil des CsBr-Bereiches ausgedehnt werden. Die sehr schwache Absorption um 585/cm wurde beobachtet, dagegen sank die Durchlässigkeit

Abb. 6

$BeCp_2$			$MgCp_2$	$ZnCp_2$	$SnCp_2$	
Dampf $50-70^o$	Nuj./ Host.	KBr [11]	KBr [11]	Nuj./ Host.	KBr [11]	Nr. [11]
3226 sw						
3077 m	3068 s	3067 m	3063 m	3077 m	3061 w	1
		2985 w				
		2941 m	2913 w	2933 w		2
2890 m		2898 w		2874 w		
2740 sw			2658 w			
2247 sw			2373 w			
2179 sw			2249 sw			
			2050 w			
1825 w	1828 w					
1724 w	1767 m	1733 w	1751 w	1733 w	1739 w	
		1715 m				
1629 m			1629 m	1637 w	1631 sw	
1608 m	1605 m					
	1522 w	1524 m	1516 w	1570 w		
	1473 sh					
1443 sh	1433 m	1428 w	1428 m	1409 s	1424 m	3
		1400 w				
1381 ss						
1357 ss	1364 w	1363 m	1364 w	1350 w	1363 m	
	1302 w	1305 w				
1263 m	1256 sw		1257 w			
1223 sh		1237 w				
	1195 sw	1196 w				
	1122 s	1121 m	1108 w	1105 m	1112 m	4
1088 ss	1072 s		1058 w	1062 m	1059 w	
1015 sh	1017 ss	1014 w	1004 s		1003 s	5
972 ss		988 sw		987 ss		
961 sh	958 ss	956 w	959 w		959 w	
952 sh						
912 s			913 w		914 w	
894 ss	891 sw	890 sw	891 w		891 m	
873 m	867 m			875 s		
	833 w			833 m	835 w	
814 s	794 ss					
	776 s		779 ss	790 ss	790 s	
		744 m	758 ss		754 ss	6
741 ss	740 ss	738 m		740 ss		7
680 ss				731 ss		
661 ss	663 ss	663 w	663 m	721 sh	664 m	
645 ss				663 m		
581 sw	587 sw		524 m	613 s	544 sw	
	414 m		440 m	345 s		

Tab. 11 Infrarotspektren von Beryllium-, Magnesium-, Zink- und Zinn-di-cyclopentadienyl

der KBr-Fenster der Heizküvette um 420/cm bereits so weit ab, dass die 414/cm-Bande nicht mehr registriert werden konnte. Auf Grund der spektroskopischen Befunde ist für das Beryllium-di-cyclopentadienyl wohl eine Doppelkegelstruktur mit zentrischen Ring-Metall-σ-Bindungen anzunehmen. Das Dipolmoment legt die Annahme nahe, dass die Moleküle in Lösung eine gewinkelte Struktur nach Abb. 1 f) oder g) haben, während für den festen Zustand eine zentrosymmetrische Gestalt nach 1 d) erwiesen sein dürfte (vgl. Abschnitt C/III/1 a).

Auch $Hg(C_5H_5)_2$ ergab in Benzol ein Dipolmoment. Es war von Weiss zu etwa 1 D gefunden worden [24]; eine Wiederholung der Messung, bei der wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz unter sorgfältigem Lichtausschluss gearbeitet wurde, erbrachte den Wert 1,75 D [25]. Bekanntlich kann Benzol jedoch durch seine Donoreigenschaften bei metallorganischen Verbindungen ein Dipolmoment hervorrufen. Strohmeier [26] fand etwa für $Hg(C_6H_5)_2$ in benzolischer Lösung ein Moment von 0,2 D und für $Cd(C_6H_5)_2$ und $Zn(C_6H_5)_2$ solche von 0,6 und 0,85 D. Trotzdem ist für $Hg(C_5H_5)_2$ eine Struktur nach Abb. 1 e) oder h) mit lokalisierten Hg-C-Bindungen anzunehmen, wobei die Ringe in einer Art "cis"- oder "trans"-Stellung vorliegen können. Unter Verwendung der 331/cm-Bande errechnet sich für $Hg(C_5H_5)_2$ nach Gleichung (IV) eine Kraftkonstante von 2,5 mdyn/Å für eine lineare Anordnung von Liganden und Metall. Dieser Wert stimmt nun aber recht gut mit der für $Hg(CH_3)_2$ gefundenen Konstante von 2,45 mdyn/Å [27] überein. Aus Gleichung (III) lässt sich k = 3,17 mdyn/Å errechnen, so dass der wirkliche Wert zwischen 2,5 und 3,2 mdyn/Å anzunehmen ist. Dann ist aber nach Gleichung (V) eine gewinkelte Anordnung der Liganden wahrscheinlich.

Für weitere Di-cyclopentadienyl-verbindungen, bei denen eine gewinkelte Anordnung der Ringe anzunehmen ist, wurden nach Vergleich ihrer chemischen Beständigkeit mit ähnlich

empfindlichen Komplexen die Kraftkonstanten abgeschätzt und durch Einsetzen in Gleichung (V) ungefähre Werte für die Bindungswinkel gewonnen. Tab. 12 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen, wobei [] eingeklammerte Werte auf den oben beschriebenen Abschätzungen beruhen und deshalb nur mit Vorbehalt zutreffend sind.

	I	II	III	IV	V	VI
$SnCp_2$	(544)	26o	[1,5]	1o8	1,o2	0,96
$PbCp_2$	(588)	[23o]	-	-	1,63	1,29
$HgCp_2$	(563)	331	2,5	<18o	1,75	
$BeCp_2$	(587)	414	0,79		2,46	2,24
Cp_2CrBr	482	367	[1,5]	162		
Cp_2VCl	4oo	354	[1,4]	155		
Cp_2TiCl_2	597	414	[2,2]	118		
Cp_2BiCl	-	-	-			

Tab. 12 Gerüstfrequenzen und Valenzwinkel von gewinkelt gebauten Metall-di-cyclopentadienylen

Spalte
I = asymmetrische Ring-Kipp-Frequenz in cm^{-1},
II = asymmetrische Valenz-Frequenz in cm^{-1},
III = Symmetriekraftkonstante k in mdyn/Å,
IV = Bindungswinkel 2α in Grad,
V = Dipolmoment in Benzol in Debye,
VI = Dipolmoment in Cyclohexan in Debye.

4. Metall-tri- und -tetra-cyclopentadienyle

Von den Tri-cyclopentadienyl-verbindungen zeigt $Bi(C_5H_5)_3$, wie bereits erwähnt, keine Metall-Ring-Schwingungen. Für die Titanverbindung ordnen wir die Bande bei 57o/cm der asymmetrischen Ring-Kipp-Schwingung und die bei 413/cm der asymmetrischen Ring-Metall-Valenz-Schwingung zu. Wenn die Symmetrie D_{3h} (Abb. 1i) vorläge, könnte die Bande bei 373/cm nur eine Deformationsschwingung sein. Da diese

jedoch in der Regel viel tiefer liegen, scheint für die Verbindung eine schwach pyramidale Struktur nach C_{3v} (1 k) plausibler zu sein. Die Bande käme dann der symmetrischen Valenzschwingung zu. In gleicher Weise ist bei $In(C_5H_5)_3$ eine Zuordnung der drei stärksten Banden möglich: 594/cm asymmetrische Ring-Kipp-Schwingung, 338/cm asymmetrische Ring-Metall-Valenz und 307/cm symmetrische Valenzschwingung. Dagegen gestatten die Spektren von $Zr(C_5H_5)_3$ und $U(C_5H_5)_3$ keine eindeutigen Aussagen.

Auch über die Strukturtypen der Tetra-cyclopentadienyle, die im langwelligen Infrarot entweder überhaupt keine Schwingungen aufweisen ($Zr(C_5H_5)_4$ und $U(C_5H_5)_4$) oder wesentlich bandenärmer sind als nach der Theorie selbst für die höchstsymmetrischen Formen zu erwarten wäre, lassen sich aus den vorliegenden Spektren keine Schlüsse ziehen. Beobachtungen des Verhaltens bei der Hydrierung machen es jedoch wahrscheinlich, dass in $Nb(C_5H_5)_4$, $Ta(C_5H_5)_4$ und $Mo(C_5H_5)_4$ die Ringe teils zentrisch, teils lokalisiert gebunden sind [28], während die Infrarotspektren im NaCl-Bereich für $Th(C_5H_5)_4$ und $U(C_5H_5)_4$ auf hochsymmetrische Formen mit vier zentrisch gebundenen Ringen nach 1 l) hinweisen.

III. Metall-cyclopentadienyl-hydride und deren Hydrochloride

1. Strukturmöglichkeiten, bisherige Messergebnisse, spektrale Auswahlregeln

Die Cyclopentadienyl-hydride des Rheniums, des Molybdäns und des Wolframs und ihre Hydrochloride stellen eine hinsichtlich ihrer Struktur besonders interessante Verbindungsgruppe dar. Für die Komplexe $(C_5H_5)_2ReH$ und $[(C_5H_5)_2ReH_2]Cl$ wurden auf theoretischer Grundlage die in Abb. 7 a) und b) wiedergegebenen Strukturvorschläge gemacht [29].

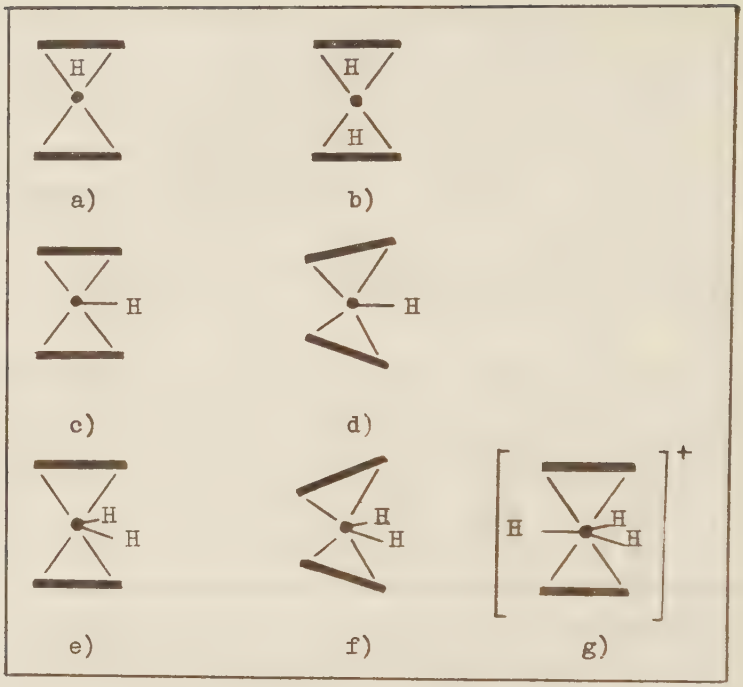


Abb. 7 Strukturvorschläge für Metall-cyclopentadienyl-hydride (die dicken Striche stellen zentrisch gebundene C_5H_5-Liganden dar)

Dabei sollte in a) das Hydrid-Wasserstoffatom sich innerhalb eines der beiden Kegel der ferrocen-artigen Struktur befinden, während in b) beide Kegel in der gleichen Weise von Wasserstoffatomen besetzt wären. Protonenresonanzmessungen ergaben für das Hydrid ein Signal bei + 17,2 p.p.m. gegen Wasser [30]; Infrarotmessungen im Steinsalzbereich sicherten in CS_2 eine Re-H-Bande bei 2030/cm [31], die bei Messung im festen Zustande zu zwei Banden bei 2032 und 2000/cm aufspaltete [11]. Das entsprechende Deuterid zeigte diese Banden bei 1458 und 1432/cm [31]. Mit dem Strukturvorschlag a) sind weder diese Aufspaltung noch das Auftreten nur eines Signals im NMR-Spektrum zu erklären.

Es wurden deshalb zwei weitere Strukturmöglichkeiten vorgeschlagen, die im Einklang mit den Messergebnissen stehen (Abb. 7 c) und d). Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Formen war auf Grund der Infrarotmessungen im Bereich der Ligandenschwingungen bisher nicht möglich.

Für die Di-cyclopentadienyl-di-hydride des Molybdäns und Wolframs wurde durch orientierende Protonenresonanzmessungen [31] und das Auffinden von intensiven Mo-H- und W-H-Banden bei 1847 und 1912/cm [32] gleichfalls der Hydridcharakter gesichert. Da beide Substanzen in Benzol Dipolmomente aufweisen (1,76 ± 0,04 bzw. 2,00 ± 0,05 D bei 25°) [33], dürften auch für diese Verbindungen ähnliche Strukturen zu diskutieren sein (Abb. 7 e) und f). Die Frage, welche Strukturen jeweils zutreffend sind, müsste auf Grund von Messungen der Gerüstschwingungen im langwelligen Infrarotbereich und der Anwendung der Auswahlregeln für die jeweils in Frage kommenden Symmetriegruppen zu entscheiden sein. Von den neun möglichen Ring-Metall-Schwingungen werden, wie in Abschnitt B/I dargelegt wurde, bei parallel stehenden Ringen nur zwei Banden, bei geneigten Ringen (Punktgruppen C_{2v} oder C_s - sieben bzw. neun infrarot-aktive Gerüstschwingungen -) drei bis fünf Banden im Bereich bis 250/cm zu beobachten sein.

2. Messergebnisse, Diskussion

Die Bindungsverhältnisse in Ferrocen und seinen Analoga wurden von Ruch und Linnett [34] so gedeutet, dass sich jeweils drei π-Elektronenpaare eines Ringes zwischen Metall und Ring aufhalten und dass die restlichen sechs Elektronen der 18er-Konfiguration drei äquivalente Orbitals in einer zu den Ringen parallelen, das Fe-Atom enthaltenden Ebene mit Winkeln zu je 120° gegeneinander bilden.

Da Rhenium ein und Molybdän und Wolfram je zwei Elektronen weniger als Eisen in der Aussenschale besitzen, könnten

hier eines bzw. zwei dieser Orbitals nur einfach besetzt sein und dann durch die Elektronen der Hydrid-Wasserstoffatome aufgefüllt werden. Unter dem Einfluss der Liganden wird jedoch sicher die ursprünglich symmetrische Anordnung sowohl der Orbitals als auch der Ringe zu einander aufgehoben. Bei den Hydrochloriden mit drei H-Atomen könnte hingegen die Symmetrie wieder hergestellt sein, die Ringe stünden wieder parallel (7 g). Auf der Grundlage dieser Überlegung müssten für die Hydride stets mehr als zwei, für die Hydrochloride dagegen nur zwei Banden im langwelligen Infrarotbereich auftreten. Tab. 13 zeigt, dass die Messergebnisse damit voll übereinstimmen.

Cp_2ReH	Cp_2MoH_2	Cp_2MoH_3Cl	Cp_2WH_2	Cp_2WH_3Cl
	635 w		662 w	
	606 sw	606 w	614 w	611 w
591 m	595 m	599 w	599 m	600 w
580 m			566 sw	
494 m b	454 m			
412 s	414 s			
386 sh	368 w	375 m b	398 m b	382 m b
351 s				348 m
	330 s	339 m b	337 m b	
			312 m b	

Tab. 13 Infrarotspektren von Cyclopentadienyl-hydriden und -hydrochloriden

Für die Metall-Wasserstoff-Bindungen in den Hydriden lassen sich nach Formel (III) die folgenden Symmetriekraftkonstanten berechnen: k_{Re-H} = 2,4 mdyn/Å, k_{Mo-H} = 2,0 mdyn/Å, k_{W-H} = 2,1 mdyn/Å. Daraus ergeben sich nach (V) ungefähre H-Me-H-Winkel von 100 - 105°.

Für die Schrägstellung der Ringe gegeneinander lassen sich einigermassen exakte Rechnungen nicht durchführen. Unter Berücksichtigung der gemessenen Dipolmomente der Hydride sollten die Winkel zwischen den vom Metall auf die Ringmitten senkrechten Verbindungslinien sicher nicht kleiner als 120° sein, sich aber deutlich von 180° unterscheiden.

IV. Metall-di-indenyl- und -di-tetrahydro-indenyl-verbindungen

1. Eigenschaften, Struktur

Die Di-indenyl-verbindungen von Metallen der 8. Nebengruppe (Fe, Ni, Co, Ru) zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine so grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Di-cyclopentadienyl-komplexen, dass es nahelag, auch ihnen eine "Sandwich"-Struktur zuzuschreiben. Diese Annahme wurde vor allem dadurch gestützt, dass es gelang, $Fe(C_9H_7)_2$ und $Ru(C_9H_7)_2$ durch Hydrierung in Komplexe des in freiem Zustande nicht bekannten 4,5,6,7-Tetrahydro-indens, C_9H_{12}, überzuführen [35]. Offensichtlich sind die beiden π-Bindungen des Fünfrings durch die Symmetrisierung zum quasi-aromatischen System und die Komplexbildung so in Anspruch genommen, dass sie nicht mehr hydriert werden können. Andererseits wird aus dem gleichen Grund der aromatische Charakter des Sechsrings erheblich geschwächt werden und dieser deshalb der Hydrierung leichter zugänglich.

Für die Strukturen der betrachteten Verbindungen ergeben sich die in Abb. 8 dargestellten grundsätzlichen Möglichkeiten.

Für $Fe(C_9H_7)_2$ und $Ru(C_9H_7)_2$ wurde in benzolischer Lösung durch Dipolmessungen die trans-Form gesichert (Dipolmoment ca. 0 Debye) [20], dagegen ergaben kristallographische Untersuchungen an $Fe(C_9H_7)_2$ im festen Zustand eine der cis-Form ähnliche Struktur c), in der die Fünfringe um den Betrag $\frac{\pi}{5} = 36^\circ$ gegeneinander verdreht sind, also "auf Lücke" stehen [36]. Für das Di-indenyl-magnesium, das ebenfalls in die Infrarot-Untersuchungen einbezogen wurde, wären eventuell ausser den "Sandwich"-Formen noch Strukturen mit lokalisierten σ-Bindungen wie d) oder e) zu diskutieren, die zahlreiche sterische Varianten zulassen.

Dabei sind in jedem Molekül zwei verschiedene cis-trans-Isomerien möglich: Das erste "trans" in d) beispielsweise bezieht sich auf die Lage der annellierten Sechsringe bezüglich einer durch die Bindungslinien C-Me-C gehenden, zu den Fünfringebenen senkrechten Ebene, das zweite "trans" auf die Stellung der H-Atome an den beiden sp^3-konfigurierten C-Atomen. Die Di-tetrahydro-indenyl-verbindungen von Ru und Fe sollten analoge Strukturen wie a), b) oder c) besitzen, jedoch ist wegen der durch die Hydrierung der Ringe entstandenen sp^3-Konfiguration an vier C-Atomen deren ebene Lage im Sechsring aufgehoben (vgl. Wannenform des Cyclohexans), so dass sich viele neue - meist asymmetrische - sterische Strukturmöglichkeiten ergeben. Das eben gebaute Inden selbst gehört zur Punktgruppe C_s, das hypothetische 4,5,6,7-Tetrahydro-inden zu C_1.

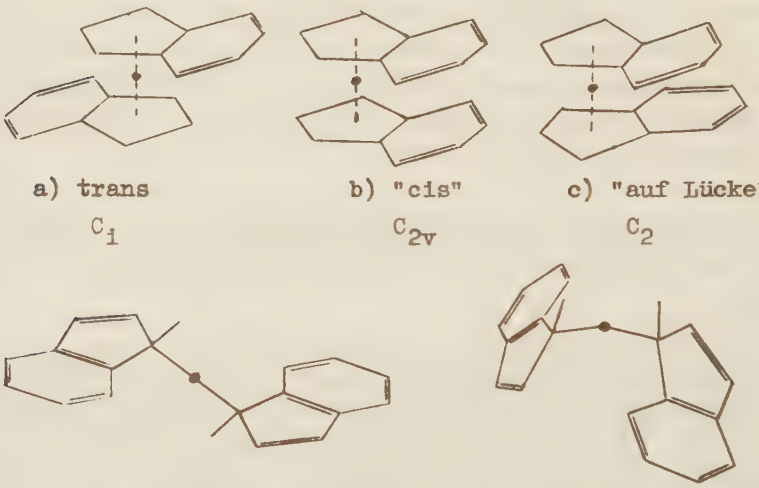


Abb. 8 Massenpunktmodelle von Di-indenyl-metall-komplexen und ihre Symmetriegruppen

2. Normalschwingungen und spektroskopische Auswahlregeln

Tab. 14 gibt die Gesamtzahl der Normalschwingungen der betrachteten Moleküle mit ihren spektroskopischen Auswahlregeln wieder.

Punktgruppe	C_s	C_{2v}	C_2	C_i	C_1
C_9H_8	3o A' 15 A"				
C_9H_{12}					57 A
$MeInd_2$		25 A_1 22 A_2 24 B_1 22 B_2	47 A 46 B	48 A_u 45 A_g	93 A
$MeTHI_2$		31 A_1 28 A_2 3o B_1 28 B_2	59 A 58 B	6o A_u 57 A_g	117 A

Schwingungsrassen und -aktivitäten:

C_s	C_{2v}	C_2	C_i	C_1
A' $M_\perp$ p A" M_z dp	A_1 M_z p A_2 ia dp B_1 M_x dp B_2 M_y dp	A M_z p^+ B $M_\perp$ dp	A_u M_{xyz} vb A_g ia p^+	A M_{xyz} p^+

Tab. 14 Zahl und Auswahlregeln der Normalschwingungen von Inden, Tetrahydro-inden und ihren Komplexverbindungen (Me = Metall, Ind = Indenylrest, THI = Tetrahydro-indenylrest)

Werden, wie in Abschnitt B/I bereits dargelegt, die inneren Schwingungen der Liganden vernachlässigt, so ergeben sich für die Gerüstschwingungen der Metall-di-indenyle und -di-tetrahydro-indenyle dieselben Auswahlregeln,

C_9H_8 fl	Ind_2Fe	Ind_2Co	$(Ind_2Co)NO_3$	Ind_2Ni	Ind_2Ru
3861 sw		3311 sw	3460 s	3367 w	
3049 s			3077 m		3068 sw
3003 sh			3021 w		3030 w
2882 m	2916 m	2907 m		2916 m	2907 sw
2762 w	2841 w		2740 sw	2857 w	2833 sw
2294 sw			2416 sw		
2232 sw			2326 sw		
1942 w					1931 w
1908 w					
1876 w		1883 w			1866 w
1848 w					
1818 w					
1795 w	1761 sw	1764 w	1745 w		1779 w
1739 sw				1724 sw	
1712 sw				1712 w	
1686 w				1695 sw	1684 w
1658 sw				1664 sw	
1608 m	1605 sw		1603 m	1631 w	1608 w
1550 w	1511 w		1520 w		1511 m
1486 sh			1479 m	1464 m	1475 m
1458 s	1449 w	1466 m	1473 m	1456 w	1454 m
			1458 s	1441 m	
				1434 w	
1391 s	1387 s		1381 ss	1412 sw	
1359 m		1362 m	1337 s	1366 m	1370 w
1328 m	1335 m		1321 s		1333 ss
1311 m		1314 s		1314 m	
1285 m				1298 s	
	1244 w		1253 m		1242 m
1233 m		1233 m			
1202 m	1201 m	1199 m	1209 w	1209 s	1205 m
1164 m	1179 m	1171 w	1186 w	1168 w	1177 w
1151 w	1152 m	1144 m	1157 w	1153 m	1151 m
1120 m				1122 sw	1117 sw
1103 sw		1101 sw		1098 sw	
1067 m			1041 w		1041 w
		1027 ss	1028 w	1031 s	1024 s
1018 s	1020 s	1000 s		1013 m	1018 s
995 sw	984 m		989 w		987 m
970 sw			966 w	965 m	962 m
945 s					
941 s	940 m	926 s			941 w
913 s			924 s		

Tab. 15, 1. Teil

Ind_2Mg	THI_2Fe	THI_2Ru	C_5H_6 fl	C_6H_6 fl
3378 w		3390 m		
	3077 m	3068 sw	3088	3099
3003 w				[3062]
2899 w	2933 s	2924 s		[3048]
2817 w	2857 s	2841 m	2880	
	2793 w	2632 sw		
1887 w				
1786 w				
	1724 w			
1686 w	1681 m			
1669 w	1642 w			
1621 w	1631 m	1629 m		[1594]
	1473 s	1468 m	1496	1485
1458 m	1458 s	1456 m		
1441 s	1443 ss	1443 m		
		1433 m		
1387 m		1370 w	1393	
1377 m	1364 m	1359 w	1368	
1357 m	1348 s	1346 m		
1330 sh	1333 m	1333 m		
1319 s	1309 m	1306 w		
	1258 w	1256 sw		
1242 w	1242 m	1238 m		
1211 m	1236 s	1232 m		
1198 w				
1164 m	1170 m	1164 sw		[1178]
1146 w	1147 w	1143 sw		
1116 w	1135 m	1133 sw		
1082 w			1105	
1040 sw	1070 m	1057 w	1085	
1023 m	1058 m			1037
1004 sw	1026 ss	1020 s		
993 sw			990	[993]
968 w				
	949 s	948 m		
930 w				
911 m	907 s	906 m	911	

C_9H_8 fl	Ind_2Fe	Ind_2Co	$(Ind_2Co)NO_3$	Ind_2Ni	Ind_2Ru
892 sw	887 m	893 ss		898 ss	894 w
	878 m	887 sh	878 m		876 m
861 m	864 w	868 w	858 s	864 w	853 m
	856 m	855 ss	849 s	85o s	84o w
829 m	831 w		828 m	82o s	833 w
	8o6 ss	787 ss	794 w		8o5 ss
764 ss	775 m	765 sh	76o ss	765 s	
	741 ss	736 s		743 ss	
729 m	726 ss	729 ss	732 m	732 ss	**737 ss**
717 ss		719 s		72o s	722 ss
691 s				69o sw	
		673 sw		664 sw	
591 m	597 w	593 w	593 w	594 w	592 m
	58o w		577 m		576 w
55o s	562 s	542 m	554 s	552 w	557 s
533 w				536 sw	544 m
			5o8 m		
	488 w				
	463 s	45o s	467 m		463 ss
			435 s	429 s	433 w
419 s	422 s			419 w	
39o m	4o5 s		395 s		
381 m		388 m		381 m	385 s
	372 m	362 s	371 s		369 m
		333 m			
				29o m	

Tab. 15, 2. Teil Spektren von Metall-indenyl- und -tetrahydro-indenyl-verbindungen

[] eingeklammerte Benzol-Frequenzen sind entweder nur raman-aktiv oder ganz verboten

(Ind = C_9H_7, THI = C_9H_{11})

	Ind_2Mg	THI_2Fe	THI_2Ru	C_5H_6 fl	C_6H_6 fl
	897 m				
		87o s			
	858 m		857 w		
		847 m	842 w		[85o]
		823 s	833 m		
		814 ss	812 m		
		8o5 ss	8o3 s		
	763 ss				
	734 s				
	715 ss				
	688 m				
		67o s	67o m	674	671
		654 m	664 m		
	613 m	614 w	645 m		
			611 w		[6o6]
	588 w	59o w			
	544 s				
	535 m				
		5o6 ss			
		5o4 ss	491 s		
		479 m	474 sh		
			469 s	467	
	436 s	429 m	432 s		
		39o m			[4o4]
	38o m				
			37o m		
	329 w		335 w		
	317 s				

die in den Tabellen 4 und 5 für die entsprechenden Punktgruppen aufgeführt wurden.

3. Messergebnisse, Diskussion

Tab. 15 zeigt die beobachteten Banden im Bereich von 5ooo/cm bis 64o/cm. Zum Vergleich wurden auch die Normalfrequenzen des Benzols [37] und des Cyclopentadiens [38] mit aufgeführt.

a) Abschätzung von Symmetrietypen aus der Bandenzahl

Nach Tab. 14 unterscheiden sich die Moleküle der verschiedenen Punktgruppen charakteristisch durch die Zahl der Normalschwingungen, die im Infrarotspektrum zu erwarten sind. Aus dieser Tatsache sollte sich die Möglichkeit ergeben, durch Abschätzung der Schwingungsanzahl eines Spektrums eine wenigstens ungefähre Voraussage über den Symmetrietyp des Moleküls zu machen. Tab. 16 gibt die Anzahl der beobachtbaren Banden und die theoretisch mögliche Bandenzahl für die verschiedenen Punktgruppen wieder.

	sicher	wahrsch.	max.	theoretisch			
				C_{2v}	C_2	C_i	C_1
$FeInd_2$	3o	37	48	71	93	48	93
$CoInd_2$	31	37	45				
$(CoInd_2)^+$	37	43	45				
$NiInd_2$	41	45	5o				
$RuInd_2$	43	5o	54				
$MgInd_2$	45	5o	55				
$FeTHI_2$	44	54	6o	89	117	6o	117
$RuTHI_2$	4o	48	55				

Tab. 16 Bandenzahl im Infrarotspektrum von 4ooo - 25o/cm

Daraus geht hervor, dass die Höchstzahl der im Spektrum auftretenden Banden bei den Di-indenylen von Eisen und Kobalt und bei den Di-tetrahydro-indenylen von Eisen und Ruthenium unter der für die Punktgruppe C_i möglichen Zahl der aktiven Schwingungen liegt, für Nickel-, Ruthenium- und Magnesium-di-indenyl dagegen etwas darüber. Für die ersten vier Verbindungen wäre demnach eine Struktur nach C_i durchaus möglich, während den drei letztgenannten Komplexen C_{2v}, C_2 oder auch C_1 zukommen dürfte. Punktgruppe C_2 stünde im Einklang mit den Befunden der Kristallstrukturanalyse [36]. Die Anzahl der Infrarotbanden könnte jedoch auch bei Vorliegen anderer Symmetrien dadurch erheblich erniedrigt werden, dass keine Kopplung der Ligandenschwingungen über das Zentralmetall vorhanden wäre und je zwei Ligandenschwingungen (gleich- und gegenphasige Schwingung) praktisch in einer Frequenz zusammenfielen. Das Spektrum der Komplexe würde sich in diesem weniger wahrscheinlichen Falle aus den Schwingungen des Gerüstes und denen nur eines Liganden zusammensetzen.

Aus Tab. 14 ist ferner zu erkennen, dass Angaben über Zahl und Polarisationseigenschaften von Raman-Frequenzen weitere wertvolle Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Punktgruppen liefern. Es gilt dabei die Regel, dass bei zentralsymmetrischen Molekülen eine Frequenz nie gleichzeitig im Infrarot- und Raman-Spektrum auftreten darf (Alternativverbot), so dass erst aus dem Vergleich von Infrarot- und Raman-Spektrum mit Sicherheit auf das Vorliegen einer bestimmten Punktgruppe geschlossen werden könnte.

b) Zuordnungen der Bandengruppen zu Schwingungstypen im NaCl-Bereich

Wie nach der niederen Symmetrie und der grösseren Atomanzahl zu erwarten ist, sind die Spektren der Metall-di-indenyle und -di-tetrahydro-indenyle wesentlich reicher an Banden als die der Metall-di-cyclopentadienyle.

Nr.	C_9H_8	Ind_2Fe	Ind_2Co	$(Ind_2Co)^+$	Ind_2Ni	Ind_2Ru
1	3o49	2916	29o7	3o77	2916	3o3o
2	2882					
3	16o8					
4	1458 - 1359	1449 - 1335	1466 - 1314	1479 - 1321	1464 - 1314	1511 - 1333
5	1233 - 12o2	1244 - 12o1	1233 - 1199	1253 - 12o9	1298 - 12o9	1242 - 12o5
6	1164 - 112o	1152	1144	1157	1153	1151
7						
8	1o18	1o2o	1o27 - 1ooo	1o28	1o31 - 1o13	1o24 - 1o18
9	945 - 941					
1o	913 - 861	887 - 8o6	893 - 855	878 - 828	924 - 82o	876 - 8o5
11	764 - 717	775 - 726	787 - 719	76o - 732	765 - 72o	737 - 722
12	691					
13	591 - 55o	597 - 562	593 - 542	539 - 5o8	594 - 552	592 - 552
14		463	45o	435	429	463
15		4o5	388	395	381	385

Tab. 17 Normalschwingungsbereiche von Metall-di-indenylen und -di-tetrahydro-indenylen

Nr.	Frequenz,	Bezeichnung nach Kohlrausch
1	C-H-Valenz	ν_{CH}
2	CH_2-Valenz	ν_{CH_2}
3	C-$C_{konj.}$-Valenz	ω_{CC}
4	C-$C_{arom.}$-Valenz	ω_{CC}
5	C-H-Deformation (⊥), Fünfring	δ
6	C-H-Deformation (⊥), Sechsring	δ

Ind_2Mg	THI_2Fe	THI_2Ru	Cp_2Me	C_5H_6 fl	C_6H_6 fl	Nr.
3003 - 2899	3077	3068	3099 - 2900	3097 - 2958	3099	1
	2933 - 2793	2924 - 2841		2889		2
				1625 - 1496		3
1441 - 1319	1473 - 1309	1456 - 1333	1454 - 1331	1436 - 1340	1485	4
1211 - 1198	1242 - 1236	1239 - 1232	1252 - 1257	1236		5
1164	1170 - 1135				[1178]	6
			1100 - 1109	1105		7
1023	1026	1020	995 - 1005	1085	1037	8
	949	948		959 - 914		9
911 - 858	907 - 805	906 - 803	836 - 758	806 - 756		10
763 - 688					671	11
	670 - 654	670 - 649		668 - 662		12
613 - 535	506 - 504	491				13
436	479	469				14
317	429	432				15

Nr.	Frequenz,	Bezeichnung nach Kohlrausch
7	C-$C_{asymm.}$-Valenz (Fünfring-Dehnung)	ω
8	C-H-Deformation (∥)	δ
9	CH_2-Deformation	δ_{CH_2}
10	C-H-Deformation (⊥), Fünfring	γ
11	C-H-Deformation (⊥), Sechsring	γ
12	C-C-Deformation	Γ
13	C-C-Deformation (Knickschwingung)	Γ
14	asymm. Metall-Ring-Kipp-Schwingung	
15	asymm. Metall-Ring-Valenz-Schwingung	

Da der Symmetrietyp der Verbindungen noch nicht sicher bekannt ist, scheint eine exakte Zuordnung der einzelnen Banden zu Normalschwingungen auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht ohne weiteres möglich. Die Spektren enthalten jedoch mehrere charakteristische Bandengruppen, die versuchsweise bestimmten Schwingungstypen zugeordnet werden sollen. Eine gewisse Kontrollmöglichkeit für die Richtigkeit der Zuordnungen bietet dabei der Vergleich mit den Normalfrequenzen des Benzols [37], des Cyclopentadiens [38] und der analogen Metall-di-cyclopentadienyle [11) 13)].

Einen Hinweis auf das Vorliegen von symmetrisierten Fünfringen in allen diesen Verbindungen bietet das Fehlen von Valenzfrequenzen der konjugierten Doppelbindungen, die sowohl beim Cyclopentadien als auch beim Inden infrarotaktiv sind (Frequenz Nr. 3 in Tab. 17). Die Valenzschwingungen (4) der aromatischen C-C-Bindung treten bei allen Di-indenylen und bei den Di-tetrahydro-indenylen im normalen Erwartungsbereich auf, ebenso die C-H-Deformationen (∥) (5 und 8). Dagegen scheint die Bandengruppe (6) für das Inden-Ringsystem charakteristisch zu sein, wir ordnen sie - in Anlehnung an die entsprechende Frequenz des Benzols - einer weiteren C-H-Deformation (∥) zu. Die asymmetrische Fünfring-Dehnungsschwingung der Cyclopentadienyl-Derivate (7) fehlt bei allen Indenyl-verbindungen, was auf die Annellierung des Sechsringes zurückzuführen sein dürfte. Das Vorhandensein von CH_2-Gruppen im Inden und in den Tetrahydro-indenyl-verbindungen macht sich durch die CH_2-Valenz- (2) und -Deformations-Schwingungen (9) bemerkbar, ausserdem durch die Banden um 69o - 65o/cm (12), die wohl als Deformationen der C-Gerüste zu deuten sind. Auch die C-H-(⊥)-Schwingungen weisen charakteristische Unterschiede zu denen in Cyclopentadienyl-verbindungen auf (1o und 11). Die Di-indenyl-verbindungen zeigen in diesem Bereich zwei Bandengruppen um 91o - 8o3/cm und 787 - 715/cm, während bei den Di-tetrahydro-indenylen nur eine Gruppe bei 9o7 - 8o3/cm und bei den entsprechenden Di-cyclopentadienylen nur ein Schwingungsbereich bei 836 - 758/cm vorliegt.

c) Zuordnungen von Banden im fernen Infrarot, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten

Im langwelligen Infrarot zeigen die Spektren sowohl des Indens als auch der Di-indenyle und der Di-tetrahydro-indenyle mehrere starke Banden. Eine Zuordnung liess sich nur zum Teil und mit Vorbehalt durchführen. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den Banden um 6oo - 53o/cm (13), die in den hydrierten Verbindungen nach 49o - 5o6/cm verschoben sind, um Knickschwingungen des Ringsystems handelt, wie sie etwa auch im Benzol bei 4o4/cm (ia, vb) auftreten.

Die Zuordnungen der asymmetrischen Ring-Kipp-Schwingungen und der asymmetrischen Metall-Ring-Valenz-Schwingungen wurden im Vergleich mit denen der entsprechenden Cyclopentadienyl-verbindungen vorgenommen. Eine Berechnung der Symmetriekraftkonstanten nach (IV) sollte Werte liefern, die die Stabilitätsverhältnisse annähernd richtig wiedergeben. Tab. 18 zeigt die ermittelten Befunde.

	asymm. Ring-Kipp	asymm. Valenz	k (mdyn/Å)
$FeInd_2$	463	4o5	2,2
$CoInd_2$	45o	388	2,o
$(CoInd_2)^+$	435	395	2,2
$NiInd_2$	429	381	2,o
$RuInd_2$	463	385	3,1
$MgInd_2$	436	317	0,7
$FeTHI_2$	479	429	2,5
$RuTHI_2$	469	432	3,9

Tab. 18 Gerüstschwingungen der Metall-di-indenyle und -di-tetrahydro-indenyle

Obwohl die angewandte Näherungsmethode ziemlich grob ist, zeigt sich doch weitgehende Übereinstimmung mit den tatsächlichen Beständigkeiten der Komplexe. So tritt zweifel-

los eine Erhöhung der Bindungsstabilität ein, wenn $Co(C_9H_7)_2$ in das Kation $[(Co(C_9H_7)_2]^+$ (mit Edelgaskonfiguration des Metalls) übergeht oder wenn $Fe(C_9H_7)_2$ und $Ru(C_9H_7)_2$ hydriert werden. Hier kann sich offensichtlich das beiden Ringen angehörende π-Elektronenpaar, nachdem das aromatische System im Sechsring aufgehoben wurde, stärker an der Komplexbindung beteiligen.

Die auffallend niedrige Ring-Metall-Valenz-Schwingung beim $Mg(C_9H_7)_2$ und die resultierende kleine Symmetriekraftkonstante (vgl. $Mg(C_5H_5)_2$ mit k = 0,8) machen wahrscheinlich, dass die Bindung einen heteropolaren Anteil enthält. Lokalisierte σ-Bindungen nach Struktur d) oder e) müssten wesentlich grössere Kraftkonstanten (k > 2 mdyn/Å) ergeben. Auch die weitgehende Analogie des Spektrums von Di-indenylmagnesium mit denen der anderen Metall-di-indenyle legt den Schluss nahe, dass hier gleicher Bautyp vorliegt. Die Strukturen d) und e) sind somit wohl auszuschliessen.

V. Di-benzol-metall-komplexe

1. Struktur, spektroskopische Auswahlregeln

Die Komplexverbindungen vom Typ des Di-benzol-chroms zeigen, wie durch Schwingungsanalysen nachgewiesen wurde [14], durchweg eine dem Ferrocen analoge Doppelkegelstruktur. Sie gehören demnach zur Punktgruppe D_{6d}, wenn die Ringe "auf Lücke" stehen oder frei gegeneinander drehbar sind, oder zu D_{6h} (Ringstellung "auf Deckung"). Eine dreizählige Verformung der Benzolringe würde die Punktgruppen D_{3d} oder D_{3h} ergeben. Für Di-benzol-chrom wurde aus Kristallstrukturuntersuchungen die Symmetrie D_{3d} [39], für sein Kation aus infrarot- und raman-spektroskopischen Daten D_{6h} [4o] gesichert. Wie bereits bei der Erläuterung zu Tab. 4 erwähnt, gelten für alle diese Punktgruppen dieselben Auswahlregeln wie für die fünfzähligen Symmetrien. In den Spektren von Di-benzol-chrom und seiner Analoga

sind daher im CsBr-Bereich ebenfalls nur zwei starke Banden zu erwarten, von denen diejenige mit der kleineren Frequenz der asymmetrischen Metall-Ring-Valenz-Schwingung und die andere der Ring-Kipp-Schwingung zuzuordnen ist.

2. Messergebnisse, Diskussion, Berechnung von Symmetriekraftkonstanten

Tab. 19 gibt die Spektren der untersuchten Verbindungen wieder. Neben Di-benzol-verbindungen und deren Kationen wurden auch Komplexe mit Benzolhomologen zu Vergleichszwecken aufgenommen.

Sämtliche Komplexe mit unsubstituierten Benzolringen als Liganden zeigen, wie erwartet, nur zwei starke Banden im CsBr-Spektrum, ebenso die Verbindungen mit Mesitylen, für die die Punktgruppe D_{3d} gelten sollte. Die Symmetrieerniedrigung bei den Komplexen von o- und p-Xylol und Pseudocumol kommt im Spektrum durch das Auftreten von drei Banden deutlich zum Ausdruck. Die untersuchten Hexamethylbenzol-komplexe zeigen dagegen stets mehrere schwache bis mittelstarke Banden, die wohl Ring-CH_3-Deformationsschwingungen zuzuordnen sind und die Deutung der Gerüstfrequenzen erschweren. Eine Zuordnung wurde versuchsweise trotzdem für die ungeladenen Di-hexamethylbenzol-komplexe und die einwertigen Kationen vorgenommen. Sie erwies sich aber als unmöglich im Falle des Di-hexamethylbenzol-eisen-dijodids, bei dem das bandenreiche Spektrum an eine Erniedrigung der Symmetrie - vielleicht durch homöopolare Anteile der Fe-J-Bindung - denken lässt.

Für die Benzol-, Mesitylen- und Hexamethylbenzol-komplexe wurden - analog den ferrocen-ähnlichen Verbindungen - nach Formel (IV) Symmetriekraftkonstanten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2o zusammengefasst.

Bz_2Cr	$(Bz_2Cr)J$	Bz_2Mo	$(Bz_2Mo)J$	Bz_2W
490 459	466 s 415 s	424 s 362 s b	633 w 411 s 333 ss b	387 s 347 m 331 s
$(Bz_2W)J$	Bz_2V	$PsCum_2Cr$	$p\text{-}Xyl_2Cr$	$(o\text{-}Xyl_2Cr)J$
671 w 625 m 388 sh 378 ss 306 ss	 470 s 424 s	 559 w 478 s 461 m 427 s	624 w 493 w 478 s 462 s 433 m 321 w b	 582 w 526 w 483 sw 465 s 439 s 424 s 388 w
Mes_2Cr	$(Mes_2Cr)J$	Mes_2V	HMB_2Fe	HMB_2Cr
629 w 571 w 532 m 478 ss 446 s	642 w 500 m 483 w 439 s	 565 w 529 w 476 s 446 ss	 464 m 382 w 372 m 362 m	641 sw 489 ss 452 ss 412 m 387 s 377 sh

$(HMB_2Fe)J_2$	$(HMB_2Fe)PF_6$	$(HMB_2Co)PF_6$	HMB	NH_4PF_6
638 w 619 w 551 m 485 s 442 ss 437 sh 377 s 370 sh 347 sw 302 ss	584 ss 414 m 382 s 367 w 362 w	556 ss 448 m 420 m 383 s 372 w 365 w	590 w 575 w 345 m 332 m	584 ss

Tab. 19 Spektren von Di-benzol-metall-komplexen (Bz = Benzol, PsCum = Pseudocumol, p-Xyl = p-Xylol, o-Xyl = o-Xylol, Mes = Mesitylen, HMB = Hexamethylbenzol)

	asymm. Ring-Kipp	asymm. Valenz	k (mdyn/Å)
Bz_2Cr	490	459	2,5
$(Bz_2Cr)^+$	466	415	2,0
Bz_2Mo	424	362	2,3
$(Bz_2Mo)^+$	411	333	1,9
Bz_2W	387	331	2,7
$(Bz_2W)^+$	378	306	2,3
Bz_2V	470	424	2,0
Mes_2Cr	478	446	2,6
$(Mes_2Cr)^+$	500	439	2,4
Mes_2V	476	446	2,5
HMB_2Cr	489 (452)	387	2,0
HMB_2Fe	464	372	1,9
$(HMB_2Fe)^+$	414	382	2,0
$(HMB_2Co)^+$	448 (420)	383	2,2

Tab. 20 Gerüstschwingungen und Symmetriekraftkonstanten von Di-benzol-metall-komplexen

Besonders deutlich ist das Abfallen der Kraftkonstanten beim Übergang von den ungeladenen Komplexen zu ihren Kationen zu erkennen. Es ist wohl die Folge davon, dass das Zentralmetall keine volle Edelgaskonfiguration mehr besitzt (vgl. [5]). Damit stimmt auch die Beobachtung überein, dass die Stabilität zunimmt (Erhöhung der Symmetriekraftkonstanten), wenn die Benzol-Liganden durch bessere Elektronen-Donorsysteme wie beispielsweise Mesitylen ersetzt werden. Dagegen überrascht das Absinken der Kraftkonstanten beim Übergang zu Hexamethylbenzol als Liganden, das eventuell durch die sterischen Verhältnisse zu erklären ist, aber im Widerspruch zum Gang der Bindungswärmen steht. (Di-benzol-chrom: - 47,6 kcal/Mol,
Di-mesitylen-chrom: - 64,9 kcal/Mol,
Di-hexamethylbenzol-chrom: - 123,4 kcal/Mol [41]).
Aus diesem Grunde und wegen der erwähnten Unsicherheit

der Frequenzzuordnungen gelten für die k-Werte der Hexamethylbenzol-komplexe Vorbehalte.

Vergleicht man die Symmetriekraftkonstanten der vier Di-benzol-metall-komplexe miteinander, so wird deutlich, dass ihre Brauchbarkeit als Mass der chemischen Stabilität der Verbindungen nur begrenzt ist. Obwohl Di-benzol-chrom der beständigste der untersuchten Komplexe ist, zeigt doch Di-benzol-wolfram eine etwas grössere Konstante. Die Einflüsse verschieden grosser Wechselwirkungskräfte innerhalb der Moleküle, die auch in den verschiedenen Gitterstrukturen zum Ausdruck kommen (vgl. Abschnitt C/III), unterschiedliche Anregungsenergien bei Reaktionen sowie vor allem die stark voneinander abweichenden Promotionsenergien der Zentralmetalle in ihre Valenzzustände können für diese Abweichungen verantwortlich sein.

C) Röntgenographische Untersuchungen an Aromaten-metall-verbindungen

I. Grundlagen des Debye-Scherrer-Verfahrens [42]

Der kristalline Zustand ist charakterisiert durch eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen, Atomgruppen oder Ionen, das Raumgitter. Durch jedes solche Gitter lassen sich verschiedene Scharen von beliebig vielen parallelen Ebenen legen, die periodisch mit Atomen besetzt sind: die Netzebenen. Solche mit der grössten Belegungsdichte haben den grössten Abstand von einander, sie sind gewöhnlich die Wachstumsflächen des Kristalls und bestimmen dessen äussere geometrische Form.

Das Kristallgitter stellt infolge der regelmässigen Anordnung der Atome mit ihren Elektronenhüllen gleichzeitig ein elektromagnetisches Wechselfeld dar. Treffen Röntgenstrahlen darauf, so kommt es zu Wechselwirkungen, die sich in Interferenzerscheinungen äussern. Dabei wird die Intensität der abgebeugten Strahlen der Wellenlänge λ in denjenigen Richtungen ein Maximum, für die die Braggsche Bedingung

$$n\lambda = 2\,d\,\sin\vartheta \qquad \text{(VI)}$$

erfüllt ist.

Aus dem Winkel ϑ, den der am Kristall abgebeugte Röntgenstrahl mit dem Primärstrahl bildet, kann man also auf den Abstand d zweier Netzebenen des Gitters schliessen.

Die Lage der Netzebenen im Koordinatensystem wird durch das Verhältnis ihrer Achsenabschnitte wie folgt bezeichnet: man bemisst die Abschnitte in ganzzahligen Vielfachen m, n und p der Elementarzellendimensionen a, b und c, bildet die Reziprokwerte der Indizes m, n und p und multipliziert sie mit einer Zahl so, dass sie ganzzahlig und teilerfremd werden. Es resultieren die Millerschen Indizes h, k und l.

Zu jedem Indextripel hkl gehört ein bestimmter Netzebenenabstand d_{hkl}, der seinerseits das Auftreten eines Beugungsmaximums beim Winkel ϑ_{hkl} verursacht. Aus den Netzebenenabständen lassen sich die Dimensionen der Elementarzellen berechnen; beispielsweise ergibt sich für den Fall des allgemeinen orthogonalen Kristalls:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \qquad \text{(VII)}$$

Beim Debye-Scherrer-Verfahren wird annähernd monochromatische Röntgenstrahlung durch ein zylinderförmiges Pulverpräparat geschickt, das Kriställchen in allen möglichen Orientierungen enthält. Durch Drehung des Präparates um die Zylinderachse während der Messung wird die Zahl der Kristallagen zusätzlich erhöht. Unter diesen Bedingungen bilden die Beugungsmaxima jeder Gitterebene Kegelmäntel, die auf einem das Präparat zylindrisch umgebenden Film als Kurven 4. Ordnung abgebildet werden (Abb. 11). Der Abstand, den der Äquator einer solchen Kurve auf dem flach ausgebreiteten Film vom Austrittspunkt des Primärstrahls hat, ist dem Beugungswinkel ϑ direkt proportional. Charakteristisch für das Pulververfahren ist, dass die Reflexe aller Gitterebenen, die durch Symmetrieoperationen in einander überführt werden können, in einem Beugungskegel zusammenfallen.

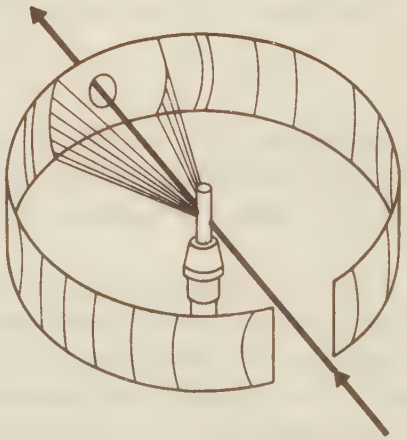


Abb. 11

Hochsymmetrische Kristalle liefern also linienarme Diagramme. Beispielsweise sind die 48 Flächen {hkl} eines kubischen Gitters (mit allen Indexvertauschungen und vorzeichenwechseln) einander **äquivalent** und erzeugen nur eine Beugungskurve.

Während die Lagen der Beugungsmaxima nur von den Abmessungen der Elementarzelle abhängen, werden ihre Intensitäten weitgehend durch die Atomarten und -anordnungen innerhalb der Zelle bestimmt. Vorhandene Zentrierungen, Gleitspiegelebenen und Schraubungsachsen bewirken die gesetzmässige Auslöschung von Reflexen mit bestimmten Indizes. Die Beobachtung dieser Auslöschungsbedingungen ist ein wichtiges Hilfsmittel zum Erkennen von Gitterstrukturen.

Das eigentliche Ziel der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse, die Bestimmung der Koordinaten aller Atome eines Gitters, kann mit der Debye-Scherrer-Methode im allgemeinen nicht erreicht werden. Sie beschränkt sich daher auf die Lösung der folgenden wichtigen Teilaufgaben:
1. Identifizierung kristalliner Substanzen auf Grund der Lage der Beugungsmaxima im Pulverdiagramm, Vergleich der Diagramme von Substanzen ähnlicher chemischer Zusammensetzung zur Ermittlung analoger Strukturen;
2. Bestimmung der Millerschen Indizes und der Elementarzellendimensionen (aus Pulveraufnahmen allgemein nur für kubische, tetragonale und hexagonale, bisweilen auch für rhombische Kristalle möglich);
3. Bestimmung der Raumgruppen aus den systematischen Reflexauslöschungen (nicht in allen Fällen eindeutig) und Aussagen über wahrscheinliche Anordnungen der Atome im Gitter.

II. Bisherige Messergebnisse

Nach der Aufklärung der pentagonal-antiprismatischen Molekülgestalt des Ferrocens (Abb. 1 d), die zunächst von

Fischer und Pfab [43] aus bindungstheoretischen Überlegungen und Vergleichen des Platzbedarfs verschieden geformter Moleküle mit den Dimensionen der Elementarzelle postuliert und dann von Dunitz und Orgel [44] durch dreidimensionale Fourier-Synthese bestätigt wurde, konnten auch die kristallographischen Daten der Di-cyclopentadienyle von Co, Ni [45], V, Mg [46] und Cr [47] bestimmt werden. Alle diese Verbindungen kristallisieren wie das Ferrocen selbst monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5 = P2_1i^z$ [48] mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Für $Mn(C_5H_5)_2$ wurde eine rhombische Struktur mit 16 Molekülen pro Zelle und der wahrscheinlichen Raumgruppe $D_{2h}^{21} = C22i^x$ gefunden [49]; jedoch bildet diese Verbindung monokline Mischkristalle mit $Mg(C_5H_5)_2$ und zeigt bei 158 - 159° C eine reversible Farbumwandlung, die vermutlich auf einen Übergang in die monokline Raumgruppe des Ferrocens zurückzuführen ist. Ruthenocen und Osmocen kristallisieren in der rhombischen Raumgruppe $D_{2h}^{16} = P2_12_1^xi$ [5o] [51]; die Fourier-Synthese ergab für Ruthenocen eine im Gegensatz zu Ferrocen pentagonal prismatische Struktur (Abb. 1 c), in der die Ringe "auf Deckung" stehen [5o].

Von den Di-benzol-komplexen der Übergangsmetalle wurde zunächst das Di-benzol-chrom untersucht, es kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $T_h^6 = P2_1^x3i$ mit 4 Molekülen pro Zelle [52]. Eine verfeinerte Strukturbestimmung erbrachte den Nachweis, dass die beiden Benzolringe eine fixierte Kekulè-Struktur besitzen, dem Gesamtmolekül also die Punktgruppe D_{3d} zukommt 39) (vgl. Abschnitt B/V). Die Gitterstruktur des Di-benzol-vanadins erwies sich als ferrocen-artig [53].

Ergebnisse von Kristallstrukturuntersuchungen an Mono-, Tri- oder Tetra-cyclopentadienyl-komplexen liegen bisher noch nicht vor.

III. Untersuchungen an Di-aromaten-metall-komplexen

Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen ergab sich die Frage, ob noch weitere chemisch analoge Verbindungen in den bereits bekannten Gittern kristallisieren. Es wurden Debye-Scherrer-Diagramme einer Reihe von Komplexen der Zusammensetzungen $Me(C_5H_5)_2$, $Me(C_6H_6)_2$, $(C_6H_6)Me(C_5H_5)$ und $Me(C_6H_nR_{6-n})_2$ hergestellt und mit denen der anderen Di-aromaten-metall-komplexe verglichen.

1. Ferrocen-analoge Gitter

Völlig unerwartet zeigten die Diagramme von $Be(C_5H_5)_2$, $(C_6H_6)Cr(C_5H_5)$ und $(C_6H_6)Mn(C_5H_5)$ in Intensität und Lage der Reflexe weitgehende Übereinstimmung mit denen des Ferrocens und der mit ihm isomorphen Komplexe. Die Debye-Scherrer-Diagramme der drei Verbindungen konnten auf Grund dieser Analogie vollständig indiziert werden. Tab. 21 zeigt, dass die für das Ferrocen gültigen Auslöschungsregeln auch von den drei Komplexen erfüllt werden.

a) Di-cyclopentadienyl-beryllium

Die Berechnung der Elementarzellendimensionen ergab für $Be(C_5H_5)_2$ die in Tab. 22 aufgeführten Werte. Aus der Raumgruppe ist eine Besetzung der Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten zu folgern; man erhält dann $V_{Molek.} = 210$ Å^3 und $\varrho_{röntg.} = 1{,}09$ g.cm^{-3}. Die Bestimmung der makroskopischen Dichte stiess wegen der grossen Empfindlichkeit der Substanz gegenüber polaren Solventien, ihrer Löslichkeit in allen organischen Flüssigkeiten und ihrer Flüchtigkeit auf Schwierigkeiten. Ein Gemisch aus Hostaflon und Paraffinöl erwies sich jedoch als einigermassen geeignete Schwebeflüssigkeit, in der sich grössere Kristalle nur sehr langsam auflösten. Die Dichte wurde darin zu $\varrho_{pyk.} = 1{,}08$ g.cm^{-3} bestimmt; der Wert für das Molekularvolumen, 212,8 Å^3, stimmt gut mit den röntgenographischen Daten überein.

hkl	$FeCp_2$ $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.	$CrCp_2$ $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.	$BeCp_2$ $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.
011	384	5/5	398	374	5/5	366	371	4	374
100	514	5/5	524	510	5/5	510	514	5	514
$10\bar{2}$	561	4/5	577				553	1	534
$11\bar{1}$	602	5/5	618	589	5/5	586	610	4	589
002	644	4/5	661						
$11\bar{2}$	778	4/5	810	755	4/5	763	769	4	754
012	865	4/5	894	840	4/5	833	835	4	840
020			931			843			
021	1061	4/5	1096	1012	4/5	998	1049	4	1049
111	1181	4/4	1225	1186	3/3	1166	1249	3	1189
$12\bar{1}$	1273	3/3	1315	1232	2/2	1218			1249
$11\bar{3}$			1332			1250			
120	1403	3/4	1453	1373	2/3	1353	1428	3	1394
$12\bar{2}$	1489	3/0	1506						
$20\bar{2}$			1577	1508	2/-	1504			
022		0/1	1592				1502	3	1500
013		0/2	1720				1577	1	1615
102	1746	1/3	1792	1726	1/3	1712			
$21\bar{2}$	1813	1/-	1810			1715			
$21\bar{1}$		0/-	1902	1833	2/1	1827			
$10\bar{4}$		0/3	1953			1838	1908	2	1889
112		0/3	2025			1923			
$12\bar{3}$		0/3	2030	1901	1/0				
$21\bar{3}$		0/-	2049			1915			
200		0/-	2092			2040	2005	2	2056
$11\bar{4}$		0/3	2186	2068	1/3	2049			2014
031	2248	1/3	2258			2052	2146	1	2135
210		0/-	2325				2248	1	2276
$20\bar{4}$	2395	3/-	2385	2197	1/-	2216	2146	1	2136
$13\bar{1}$		0/4	2477	2298	2/3	2272	2410	1	2349
$22\bar{2}$		0/-	2507	2357	1/-	2348			2356
$22\bar{1}$	2561	1/0	2599	2492	1/3	2460			
130			2616						
004	2637	1/4	2645			2488			
122		0/2	2723				2545	1	2614
$22\bar{3}$		0/-	2746						2531
032	2777	1/0	2755						
$12\bar{4}$	2919	1/3	2884	2691	1/3	2681			
220	2982	2/-	3022	2894	2/-	2884			
211		0/-	3078						3031
131		0/4	3084				3079	1	
113		0/4	3155	3022	1/2	2990			3029
$13\bar{3}$		0/4	3193						
$11\bar{5}$	3339	1/4	3371	3151	1/3	3158			
024	3472	1/4	3576	3331	1/2	3331			
033			3581						

Tab. 21, 1. Teil

BzCrCp $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$			BzMnCp $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$			VBz_2 subl. $\sin^2\vartheta \cdot 10^4$			
gef.	I	ber.	gef.	I	ber.	gef.	I	ber.	hkl
377	5	377	384	5	384	358	5/5	361	011
469	5	469	461	5	461	432	5/5	437	100
529	4	521	529	3	521	514	4/5	514	$10\bar{2}$
569	5	558	577	4	565	550	4/5	548	$11\bar{1}$
627	3	628	618	3	620	577	3/5	566	002
760	4	741	760	4	750	705	2/5	732	$11\bar{2}$
835	4	848	845	4	849	769	5/5	785	012
									020
1039	3	1037	1049	4	1071	1007	4/5	1018	021
1114	2	1134	1125	4	1125	1103	1/4	1048	111
								1212	$12\bar{1}$
1238	2	1238	1249	1	1245	1215	2/3	1200	$11\bar{3}$
1343	2	1349			1377	1308	2/4	1304	120
1403	2	1401	1367	4		1391	2/3	1392	$12\bar{2}$
1343	2	1352			1344				$20\bar{2}$
1489	1	1508	1527	1	1536			1444	022
1616	1	1633	1616	1	1624	1477	2/4	1497	013
		1673			1641			1498	102
1693	1		1680	1					$21\bar{2}$
		1677			1668				$21\bar{1}$
1826	2	1829			1821	1746	1/2	1720	$10\bar{4}$
		1893	1840	2	1870			1720	112
1894	1	1898	1922	1	1932				$12\bar{3}$
									$21\bar{3}$
			1840	2	1844				200
2047	1	2049				1922	1/2	1939	$11\bar{4}$
2131	2	2137				2089	2/3	2113	031
									210
			2132	2	2084				$20\bar{4}$
2321	2	2318							$13\bar{1}$
2262	1	2232	2262	1	2260			2224	$22\bar{2}$
2321	2	2337	2350	2	2355	2233	1/3		$22\bar{1}$
2470	2	2449							130
			2470	2	2480			2264	004
									122
									$22\bar{3}$
									032
									$12\bar{4}$
2699	1	2709							
2792	1	2756	2746	3	2760			2640	220
								2617	211
2871	2	2894	2903	3	2957	2607	1/4		131
					2925			2670	113
3014	1	2998	3046	2	3077				$13\bar{3}$
3176	2	3174	3192	2	3165				$11\bar{5}$
		3392					0/2	3140	024
3372	2	3393				3245	2/1	3306	033

hkl	$FeCp_2$ $\sin^2\vartheta .10^4$ gef.	I	ber.	$CrCp_2$ $\sin^2\vartheta .10^4$ gef.	I	ber.	$BeCp_2$ $\sin^2\vartheta .10^4$ gef.	I	ber.
$30\bar{2}$	3605	3/-	3605						
040	3740	1/3	3720	3331	1/2	3371			
$23\bar{1}$			3762						
$31\bar{3}$		0/-	3782	3596	3/-	3595			
123		0/1	3853				3622	2	3689
202	3926	1/-	3929						
$13\bar{4}$		0/4	4047	3765	1/3	3734	3790	3	3774
$12\bar{5}$		0/0	4069						
230		0/-	4185			3939			
140	4252	2/5	4243	3951	1/2				
$14\bar{2}$			4298			3923			
015			4366						
042	4373	1/4	4381						
104			4385	4140	1/2	4158			
$32\bar{2}$	4512	1/-	4534	4330	1/1	4318			
$10\bar{6}$		0/2	4654			4368			
034	4773	1/3	4740						
133	5087	1/2	5016						
025			5064	4729	1/1	4730			
043		0/2	5208						
$13\bar{5}$		0/4	5232						
$24\bar{2}$				4939	2/-	4880			
142		0/2	5513						
$12\bar{6}$		0/3	5585	5235	1/3	5211			
$14\bar{4}$		0/3	5674			5209			
050									
006		0/3	5955	5600	1/-	5598			
051		0/3	5978	5462	1/2	5423			
035		0/0	6227			5784			
044		0/3	6366	5825	1/1	5859			
$15\bar{2}$		0/0	6390			5820			
026		0/2	6884	6487	1/1	6441			

Tab. 21 Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme ferrocenartig kristallisierender Di-aromaten-metallkomplexe (Cp = C_5H_5, Bz = C_6H_6)

Bei $FeCp_2$, $CrCp_2$ und VBz_2 wurden die berechneten Werte und die an zweiter Stelle stehenden Intensitätsangaben der Literatur [45), 47), 53)] entnommen.

BzCrCp $\sin^2\vartheta .10^4$			BzMnCp $\sin^2\vartheta .10^4$			VBz_2 subl. $\sin^2\vartheta .10^4$			
gef.	I	ber.	gef.	I	ber.	gef.	I	ber.	hkl
						2998	1/1	3061	$30\bar{2}$
							0/3	3504	040
3438	1	3437	3488	2	3500				$23\bar{1}$
									$31\bar{3}$
3588	1	3626	3588	2	3612				123
									202
3824	1	3809	3858	1	3882				$13\bar{4}$
3824	1	3834	3858	1	3852				$12\bar{5}$
									230
3995	1	3989							140
4080	1	4041							$14\bar{2}$
		4145	4132	2	4104	3740	2/3	3757	015
4149	1	4148				4046	1/4	4070	042
		4133	4029	2	4061				104
									$32\bar{2}$
									$10\bar{6}$
							0/2	4235	034
									133
4791	1	4805							025
		4933							043
4930	3	4934	4983	3	4997				$13\bar{5}$
									$24\bar{2}$
5122	1	5193							142
									$12\bar{6}$
5366	2	5349	5436	2	5485				$14\bar{7}$
5540	1	5500	5713	1	5725				050
		5652					0/3	5094	006
5644	1	5657					0/3	5617	051
									035
							0/2	5768	044
									$15\bar{2}$
									026

Intensitätsskala: 1 = sehr schwach
2 = schwach
3 = mittelstark
4 = stark
5 = sehr stark

Fischer und Weiss [47] wiesen darauf hin, dass in der Reihe der ferrocen-artig kristallisierenden Metall-di-cyclopentadienyle sich die verschiedenen Grössen der Metallatome fast ausschliesslich in einer Variation der bc-Diagonalen der Elementarzellen bemerkbar machen, da die Achsen der Moleküle annähernd in dieser Richtung verlaufen (Abb. 12). Auf Grund dieser Proportionalität war eine Abschätzung der Metall-Kohlenstoff-Abstände in Kobalt-, Chrom- und Vanadin-di-cyclopentadienyl möglich. Das gleiche Verfahren ist, wie Tab. 22 zeigt, auch auf Magnesium- und Beryllium-di-cyclopentadienyl anwendbar und ergibt Werte, die sich durchaus mit denen der anderen Verbindungen vergleichen lassen. Das Molekül $Be(C_5H_5)_2$ hat demnach etwa die gleiche Grösse wie $Cr(C_5H_5)_2$ oder $Ni(C_5H_5)_2$. Der Be-C-Abstand ist erwartungsgemäss grösser als der einer lokalisierten σ-Bindung, wie sie in $[Be(CH_3)_2]_n$ mit $a_{Be-C} = 1{,}93$ Å [54] auftritt. Für den Mg-C-Abstand liegen noch keine vergleichbaren Angaben vor.

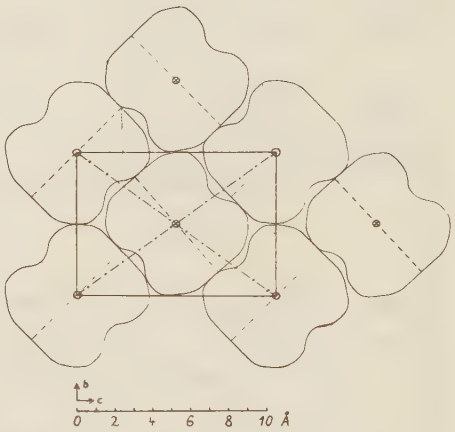


Abb. 12 Elementarzelle von Ferrocen, Schnitt durch die 100-Ebene

Ein Widerspruch zur ferrocen-analogen Gitterstruktur von $Be(C_5H_5)_2$ ergibt sich dadurch, dass die Verbindung in Lösung ein erhebliches Dipolmoment aufweist [21]. Zwar sind Fälle bekannt, in denen auch zentrosymmetrische Moleküle infolge abnorm hoher Atompolarisationen in Lösung Dipol-

momente zeigten (Beryllium-acetylacetonat/C_6H_6 1,1 D, Eisen(III)-acetylacetonat/C_6H_6 1,7 D, Thorium-acetylacetonat/C_6H_6 1,8 D) [55], doch dürfte dieser Effekt kaum zur Erklärung des hier auftretenden Moments ausreichen. Wahrscheinlicher ist, dass in Lösung und im Dampfzustand tatsächlich gewinkelte Moleküle vorliegen, die unter dem Einfluss der Gitterkräfte in die packungsmässig günstigere zentrosymmetrische Form "gepresst" werden. Die extreme Instabilität des Gitters, die sich in der grossen Flüchtigkeit der Verbindung äussert (vgl. Tab. 1), stützt diese Annahme (vgl. auch Abschnitt B/II/3).

Struktur: monoklines System, Raumgruppe $C_{2h}^5 = P2_1i^z$;
2 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in 000 und 0 1/2 1/2

	$FeCp_2$	$CoCp_2$	$NiCp_2$	VCp_2	$CrCp_2$	$MgCp_2$	$BeCp_2$
Lit.	43)44)	45)	45)	46)	47)	46)	
a (Å)	5,91	5,90	5,88	5,88	5,92	5,98	$5,9_1$
b (Å)	7,59	7,71	7,86	8,02	7,88	8,04	$7,7_2$
c (Å)	10,51	10,60	10,68	10,82	10,72	10,98	$10,8_6$
β (°)	121,1	121,1	121,2	121,2	121,2	121,9	122
V_z (Å^3)	403,6	412,8	422,2	436,0	427,6	448,0	420
V_{Mol} (Å^3)	201,8	206,4	211,1	218,0	213,8	224,0	210
ϱ röntg.	1,53	1,52	1,49	1,38	1,41	1,14	$1,0_9$
d_{bc} (Å)	13,00	13,10	13,26	13,47	13,30	13,61	$13,3_2$
R-Me (Å)	1,66	1,76	1,84	1,96	1,86	2,00	$1,8_8$
C-Me (Å)	2,05	$2,1_3$	2,20	$2,3_0$	$2,2_2$	$2,3_4$	$2,2_3$

Tab. 22 Strukturdaten von Di-cyclopentadienyl-metall-verbindungen (Cp = C_5H_5)

b) Cyclopentadienyl-chrom-benzol und
Cyclopentadienyl-mangan-benzol

Aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen kann für diese beiden Verbindungen dieselbe Molekülgestalt und Lage der Molekülachsen in der Elementarzelle wie im Ferrocen als erwiesen angesehen werden. Allerdings bleibt vorerst die Frage offen, wie die Fünf- und Sechsringe der verschiedenen Moleküle im Gitter gegeneinander angeordnet sind. Da das Einzelmolekül kein Symmetriezentrum besitzt, kann auch die Raumgruppe $P2_1i^z$ nicht vorliegen, obwohl die dafür gültigen Auslöschungsregeln befolgt werden. Offensichtlich spielt die Grössendifferenz zwischen fünf- und sechsgliedrigen Ringen in den Komplexen für die Intensitätsverteilung der Beugungsmaxima keine entscheidende Rolle. Dies ist eventuell auch auf eine gewisse, wenn auch im Gitter beschränkte Drehbarkeit der Ringe um die Molekülachse zurückzuführen, wie sie für Ferrocen bereits früher nachgewiesen worden war [56) 44) 9)].

Die Dimensionen der Elementarzellen stimmen, wie aus Tab. 23 hervorgeht, nahezu mit denen von $V(C_6H_6)_2$ überein. Gegenüber den entsprechenden Fünfringverbindungen fällt die Verlängerung der a-Achse auf, die sicher durch den grösseren Raumbedarf der Sechsringe begründet ist. Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode ergab in guter Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten Werte von $\varrho_{pykn.} = 1{,}48\ g.cm^{-3}$, $V_{Molek.} = 219\ Å^3$ für $C_6H_6CrC_5H_5$ und $\varrho_{pykn.} = 1{,}5o\ g.cm^{-3}$, $V_{Molek.} = 219\ Å^3$ für $C_6H_6MnC_5H_5$.

2. Di-benzol-chrom-analoge Gitter

Di-benzol-vanadin zeigte, wie schon erwähnt, im Gegensatz zum kubischen Di-benzol-chrom eine monokline, ferrocenanaloge Struktur [53)]. Eigene Debye-Scherrer-Aufnahmen an frisch sublimiertem Material bestätigten zunächst diesen Befund; die Diagramme liessen sich auf die in Tab. 21

Strukturen: A) monoklines System,
Raumgruppe $C_{2h}^5 = P2_1i^z$;
2 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in 000 und 0 1/2 1/2

B) monoklines System,
2 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in 000 und 0 1/2 1/2

	$FeCp_2$	BzCrCp	BzMnCp	VBz_2
Literatur	43)44)			53)
Struktur	A)	B)	B)	A)
a (Å)	5,91	$6,2_4$	$6,3_1$	$6,2_7$
b (Å)	7,59	$7,7_2$	$7,7_5$	7,74
c (Å)	1o,51	$1o,7_9$	$1o,8_8$	11,o6
β (°)	121,1	122	122	$119,_3$
V_z (Å^3)	4o3,6	44o	44o	468
$V_{Molek.}$ (Å^3)	2o1,8	22o	22o	234
ϱ röntg.	1,53	1,47	1,49	1,47

Tab. 23 Strukturdaten von Di-aromaten-metall-komplexen (Cp = C_5H_5, Bz = C_6H_6)

wiedergegebene Weise indizieren. Pulveraufnahmen von Proben, die bei tiefen Temperaturen umkristallisiert worden waren, ergaben jedoch völlig andersartige, linienärmere Diagramme, die offensichtlich weitgehend mit denen von $Cr(C_6H_6)_2$ übereinstimmten. Tab. 24 zeigt die Lage der Reflexe und ihre kubische Indizierung.

Aus den letzten Linien wurde die Gitterkonstante a bestimmt, sie ist nur wenig grösser als die des Di-benzol-chroms (Tab. 25). Da in den kubischen Gittern von Di-benzol-chrom und -vanadin die Molekülachsen in den Richtungen der Raumdiagonalen d_r des Elementarwürfels liegen (Abb. 13) und der Metall-Ring-Abstand des $Cr(C_6H_6)_2$ durch Fourier-Synthese [39] bekannt ist, konnte aus der Verlänge-

hkl	$\sum h^2k^2l^2$	$CrBz_2$ $\sin^2\vartheta.1o^4$ gef.	I	ber.	VBz_2 umkrist. $\sin^2\vartheta.1o^4$ gef.	I	ber.
111	3	425	5	419	425	5	416
200	4	561	5	558	561	5	554
210	5	696	3	698	7o5	4	693
211	6	835	4	838	845	5	832
300	9	1261	4	1256	1261	4	1247
311	11	1552	3	1536	1539	2	1525
321	14	1949	4	1954	1949	4	19o4
400	16	2233	4	2234	2233	4	2218
331	19	2653	3	2652	2668	2	2633
42o	2o	28o8	4	2792	28o8	3	2772
421	21	2919	1	1932	2934	1	2911
422	24	3356	3	335o	3356	3	3326
510	26				3639	1	36o4
511 / 333	27	3773	5	3769	3773	4	3742
52o / 432	29	4o63	1	4o48	4o46	3	4o19
440	32	4477	1	4467	4477	1	4435
433 / 530	34	4756	1	4746	4756	3	4712
531	35	4878	3	4886	4878	3	4851
600 / 442	36	5o35	4	5o26	5o35	4	499o
620	4o	5575	2	5584	5575	1	5544
533	43	5988	3	6oo3	5971	1	596o
622	44	6142	1	6142			
444	48	6694	2	67o1	6694	2	6653
551 / 711	51	7129	3	712o	7o97	3	7o69
640	52	7239	1	7259			
642	56	781o	2	7818	7796	1	7762
553 / 731	59	8241	2	8236	82o1	1	8177
643 / 650	61	8511	1	8516	8473	1	8455
651 / 732	62	8633	1	8655	86o9	1	8593
554	66				9155	1	9148
644 / 820	68	9486	2	9493	9423	1	9425
742 / 821	69	9636	2	9632	9561	1	9563

Tab. 24 Kubische Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme von Di-benzol-chrom und Di-benzol-vanadin ($Bz = C_6H_6$)

Strukturen: A) kubisch, Raumgruppe Pa3 = $P2_1^x3i$;
4 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in 000, 0 1/2 1/2,
1/2 0 1/2 und 1/2 1/2 0

B) monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5 = P2_1i^z$;
2 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in 000 und 0 1/2 1/2

	VBz_2			$CrBz_2$	
Literatur	53)			52)39)	
Struktur	B)	A)	A) → B)	A)	A) → B)
a (Å)		9,73		9,67	
a' (Å)	6,27		(6,88)		(6,84)
b' (Å)	7,74		(6,88)		(6,84)
c' (Å)	11,06		(11,92)		(11,84)
β' (°)	119,3		(125,3)		(125,3)
V_z (Å^3)	468	920		904	
$V_{Molek.}$ (Å^3)	234	230		226	
$\rho_{röntg.}$	1,47	1,49		1,53	
d_r (Å)		16,96		16.86	
R-Me (Å)		1,66		1,61	
C-Me (Å)		2,17		2,135/ 2,132	

Tab. 25 Strukturdaten von Di-benzol-metall-komplexen

rung von d_r in $V(C_6H_6)_2$ der V-C-Abstand abgeschätzt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 25 aufgeführt. Es ergibt sich für Vanadin wie für Chrom eine vergleichbare Abnahme des Me-C-Abstandes beim Übergang vom Cyclopentadienyl- zum Benzol-komplex, die auch aus der Zunahme der Symmetriekraftkonstanten der Metall-Ring-Valenzschwingung zu erwarten war (vgl. Abschnitte B/II/2 und B/V/3/c).

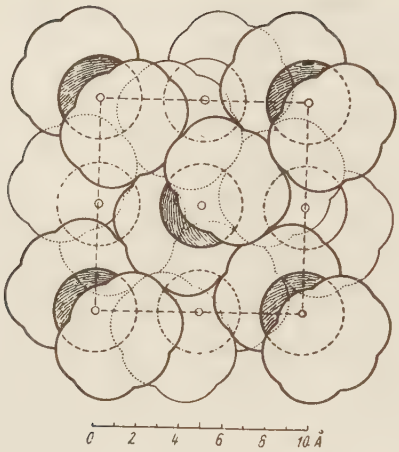
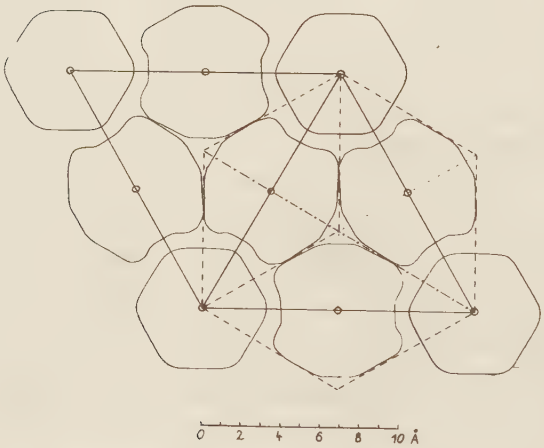


Abb. 13 Elementarzelle von Di-benzolchrom

a) Projektion auf die 100-Ebene [52]

b) Schnitt durch die 111-Ebene



Beim Übergang von der monoklinen zur kubischen Modifikation ändern sich die Gitterparameter und die Packungsdichte des Di-benzol-vanadins nicht wesentlich. Aus Abb. 14 geht nämlich hervor, dass ein allseitig flächenzentriertes kubisches Translationsgitter mit der Konstanten a (4 Punkte pro Zelle) auch als einseitig flächenzentriertes monoklines Gitter mit den Konstanten $a' = b' = \frac{a}{2}\sqrt{2}$, $c' = \frac{a}{2}\sqrt{6}$ und $\beta' = 125{,}3^{\circ}$ (2 Punkte pro Zelle) dargestellt werden kann. In Tab. 25 ist diese Transformation für das kubische

$V(C_6H_6)_2$ vorgenommen worden; zum Vergleich sind die Zellkonstanten der monoklinen Modifikation mit aufgeführt.

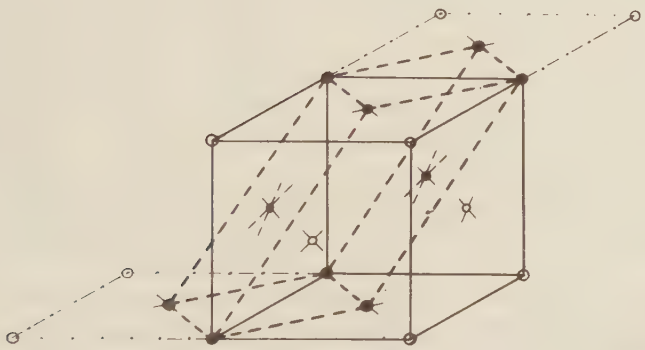


Abb. 14 Transformation eines flächenzentrierten kubischen Translationsgitters in ein einseitig flächenzentriertes monoklines Gitter

3. Ruthenocen-analoge Gitter

Die Debye-Scherrer-Diagramme von Di-benzol-molybdän und Di-benzol-wolfram erwiesen sich als denen von Ruthenocen und Osmocen analog. Die Indizierung (Tab. 26) zeigt, dass die für flächenzentrierte Gitter gültigen Auslöschungsregeln (h, k und l dürfen nur geradzahlig oder nur ungeradzahlig sein) mit vereinzelten Ausnahmen erfüllt werden (der auch bei $Ru(C_5H_5)_2$ schwach sichtbare Reflex 112 tritt bei $Mo(C_6H_6)_2$ stark und bei $W(C_6H_6)_2$ schwach auf; bei $Mo(C_6H_6)_2$ ist noch 203 sehr schwach und bei $W(C_6H_6)_2$ 201 sehr schwach zu beobachten). Es ist demnach anzunehmen, dass die Metallatome in gleicher Weise wie in Ruthenocen ein annähernd flächenzentriertes rhombisches Gitter bilden; eine analoge Lage der Ringe "auf Deckung" erscheint ebenfalls wahrscheinlich. Allerdings ist zunächst noch keine Aussage darüber möglich, ob die Ringe sechszählige oder - im Sinne

	$RuCp_2$ $\sin^2\vartheta .10^4$			$MoBz_2$ $\sin^2\vartheta .10^4$			WBz_2 $\sin^2\vartheta .10^4$		
hkl	gef.	I	ber.	gef.	I	ber.	gef.	I	ber.
002	320	3	320	326	4	324	348	3	348
111	505	5	500	454	5	451	491	5	474
020	649	3	648	561	4	560	602	4	600
112	753	2	740	696	4	694	741	2	735
022	980	3	968	884	3	884	950	3	948
200	1035	1	1032	924	2	920			948
201							991	1	1035
113	1140	2	1140	1092	1	1099	1170	3	1170
202	1374	1	1352	1261	1	1244	1337	2	1296
220	1686	2	1680	1489	2	1480	1565	1	1548
131	1808	2	1796	1577	3	1571	1686	3	1674
203				1667	1	1649			
024	1934	1	1928	1867	2	1856	1949	2	1992
222	1989	2	2000	1786	2	1804	1908	2	1896
204	2314	1	2312	2219	3	2216	2350	3	2340
115	2433	3	2420	2380	3	2395	2515	3	2562
133			2436	2219	3	2219	2350	3	2370
311	2575	2	2564	2306	1	2291			2370
040			2592	2219	3	2240	2455	1	2400
042	2934	2	2912	2561	1	2564			
224			2960	2777	2	2776	2934	2	2940
006						2916			
313	3199	2	3204	2919	2	2939	3095	1	3066
240				3159	1	3160			
331				3438	2	3411	3647	3	3570
026						3476	3715	3	3732
242	4017	3	3944			3484			3696
400			4128	3505	4				
044						3536			
402			4448	4012	1	4004			
135	4486	2		3505	4	3515			
315			4484	4218	1	4235	4486	1	4458
151				3807	3	3811	4029	2	4074
206						3836			4080
333			4500				4218	1	4266
420	4563	2		4218	1	4240			
226			4560	4391	1	4396	4669	1	4680
244				4477	1	4456			4740
153	5050	1	5028			4459			
422			5096				4669	1	4740
008	5260	1	5120						
046	5551	1	5472	5157	1	5156			
335	5765	1	5780	5314	1	5355			
060	5872	1	5832				5384	1	5400
351							5971	1	5970
062				5314	1	5364			
155				5730	1	5755			

hkl	$RuCp_2$ $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.	$MoBz_2$ $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.	WBz_2 $\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	I	ber.
511	6612	1	6692						
440			6720				6268	1	6192
406	7026	1	7008	6611	1	6596			
442			7040						
353			7092			6299	6611	1	6666
262				6328	1	6284			
064						6336			
246							6445	1	6480
513				6611	1	6619	6873	1	6858
620	9974	1	9936						
460			9960						

Tab. 26 Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme ruthenocen-artig kristallisierender Di-aromaten-metall-komplexe (Cp = C_5H_5, Bz = C_6H_6)

Struktur: rhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^{16} = P2_12_12_1^xi$;
4 Moleküle pro Zelle,
Schwerpunkte in (annähernd) 1/4 1/4 1/2,
3/4 3/4 1/2, 1/4 3/4 0 und 3/4 1/4 0

	$RuCp_2$	$OsCp_2$	$MoBz_2$	WBz_2
Literatur	50)	51)		
a (Å)	7,134 ±0,004	7,159 ±0,007	7,56 ±0,03	7,41 ±0,03
b (Å)	8,993 ±0,002	8,988 ±0,007	9,71 ±0,03	9,31 ±0,03
c (Å)	12,783 ±0,003	12,800 ±0,007	12,67 ±0,03	12,30 ±0,03
V_z ($Å^3$)	820,0	823,6	930 ±7	849 ±6
$V_{Molek.}$ ($Å^3$)	205,0	205,9	232 ±2	212 ±2
$\varrho_{röntg.}$	1,873	2,584	1,80 ±0,01	2,66 ±0,02

Tab. 27 Strukturdaten von Di-aromaten-metall-komplexen

einer fixierten Kekulè-Struktur wie im Di-benzol-chrom - dreizählige Symmetrie besitzen. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 27 aufgeführt.

Auffallend erscheint, dass das Molekularvolumen von Di-benzol-molybdän grösser ist als das von Di-benzol-wolfram. Dies steht jedoch in Übereinstimmung mit dem Gang der aus den Symmetriekraftkonstanten k_{Me-R} abzuschätzenden Metall-Ring-Bindungsstärken (Tab. 28, vgl. Abschnitt B/V/2). In Tab. 28 wurden auch die kubisch kristallisierenden Verbindungen $Cr(C_6H_6)_2$ und $V(C_6H_6)_2$ aufgenommen, obwohl ein Vergleich der Werte wegen der verschiedenen Packungsarten nur mit Einschränkungen möglich ist.

	$V_{Molek.}$ ($Å^3$)	k_{Me-R} (mdyn/Å)
$MoBz_2$	232	2,3
WBz_2	212	2,7
$CrBz_2$	226	2,5
VBz_2	23o (234)	2,o

Tab. 28 Molekularvolumina und Symmetriekraftkonstanten der Metall-Ring-Valenz-Schwingung von Di-benzol-metall-komplexen (Bz = C_6H_6)

Die pyknometrischen Dichten wurden nach der Schwebemethode gemessen; die erhaltenen Werte (1,8o $g.cm^{-3}$ für $Mo(C_6H_6)_2$ und 2,66 $g.cm^{-3}$ für $W(C_6H_6)_2$ [57]) stimmen gut mit den röntgenographischen Daten überein.

4. Andere Gittertypen

Orientierende Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden auch an den Di-cyclopentadienylen von Ca, Sr, Zn, Sn und Pb durchgeführt. Die Diagramme von $Sn(C_5H_5)_2$ und $Pb(C_5H_5)_2$ konnten nur in sehr kontrastarmer Form erhalten werden, doch

$CaCp_2$		$SrCp_2$		$ZnCp_2$		$MnCp_2$		$SnCp_2$		$PbCp_2$	
$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$											
gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I
85	2										
117	2										
162	5										
194	4	239	3	213	2						
253	5	261	5	256	4	272	3	3o8	1		
		32o	3	314	3			326	5	314	3
				345	3					358	2
377	1			384	2	398	5			411	2
428	1			418	5					461	4
494	3	469	3	483	3	447	5	483	2	483	1
545	1			521	3	514	4	521	2		
613	4					585	3	561	4		
679	2	653	1	661	2	644	3	61o	1		
723	1	732	2	723	4	788	3				
797	2							816	1		
914	2					976	4	914	1	894	1
1oo7	1							1oo7	1		
1o6o	1			1o49	1	1o71	3				
1125	4			1136	1	117o	3	117o	2		
1215	4			1273	1			1273	1	1238	1
1331	3	1331	2	132o	1						
1361	1										
1415	1					144o	4				
1477	1	15o2	2								
1628	2					1628	2	1616	1		
1733	1	172o	1	1733	1	172o	2				
1922	2	184o	1	184o	1	184o	2	1853	1		
2oo5	1	1977	2	1977	1						
2o33	1					2o47	1	2o19	1	2oo5	1
2161	1	2118	3	2132	1	2175	4				
2291	1	22o4	2			2248	3				
244o	1	2321	2	2425	1	238o	1	2336	1	238o	1
273o	2	2746	1	253o	1	2561	2	25oo	1		
		2855	2	2668	1	2637	1			26o7	1
		3488	1			2777	1	284o	1	2824	1
		3538	1			2919	1				
		3672	1			2966	1				
		4686	1			3224	2	3159	1		
		486o	1			33o6	1				
		6125	1			3555	1				
		6954	1			3622	1				
		727o	1			39o9	1				
		759o	1			4o12	1				
		7752	1			4149	1				
		→				→					

noch: $SrCp_2$	
8333	1
89o8	1
95o2	1

noch: $MnCp_2$	
4252	1
4773	1
486o	1

Tab. 29 Debye-Scherrer-Diagramme von Di-cyclopentadienyl-metall-komplexen (Cp = C_5H_5)

reichten die eindeutig bestimmbaren Linien für die vergleichende Beurteilung aus. $Hg(C_5H_5)_2$ zersetzt sich im Röntgenstrahl rasch unter Schwarzfärbung und konnte deshalb nicht vermessen werden.

Tab. 29 zeigt, dass die Diagramme weder untereinander noch mit denen anderer Di-aromaten-metall-komplexe Ähnlichkeiten aufweisen. Die Aufnahme von $Zn(C_5H_5)_2$ ist auch nicht der von rhombischem $Mn(C_5H_5)_2$ analog. Das Ergebnis stimmt im allgemeinen mit den spektroskopischen Befunden überein, denn sowohl der salzartige Bau von $Ca(C_5H_5)_2$ und $Sr(C_5H_5)_2$ als auch die gewinkelten Strukturen von $Sn(C_5H_5)_2$ und $Pb(C_5H_5)_2$ sollten grössere Unterschiede in Packungsart und Gitterdimensionen bedingen. Lediglich von $Zn(C_5H_5)_2$, für das aus den infrarotspektroskopischen Ergebnissen eine Doppelkegelstruktur gefolgert wurde, wäre ein Gitter analog zu $Fe(C_5H_5)_2$ oder $Mn(C_5H_5)_2$ zu erwarten gewesen.

Messungen an Di-mesitylen-chrom, Di-mesitylen-vanadin, Di-hexamethylbenzol-chrom und Di-hexamethylbenzol-eisen ergaben, dass sich die Pulverdiagramme von Komplexen mit verschieden substituierten Benzolringen nicht untereinander und auch nicht mit den Verbindungen des unsubstituierten Benzols vergleichen lassen. Die Aufnahme des Di-mesitylenchroms stimmt jedoch in Intensität und Lage der meisten Linien mit der des Di-mesitylen-vanadins überein, ebenso sind die Diagramme von Di-hexamethylbenzol-chrom und Di-hexamethylbenzol-eisen einander analog. Tab. 30 gibt die Messergebnisse wieder. Versuche, die Aufnahmen kubisch, hexagonal, tetragonal oder rhombisch zu indizieren, blieben ohne Erfolg.

Mes_2Cr		Mes_2V		HMB_2Cr		HMB_2Fe	
$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$							
gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I
		197	4				
		221	4	213	5	216	5
239	5	247	5	284	5	275	4
296	5	335	3				
		374	2	351	1	374	1
		428	3	447	2	428	1
476	4	494	4	498	1	502	1
537	2	549	3	573	1		
602	2	606	4				
661	2						
723	4	736	1	741	1		
788	2	821	1	855	1		
845	1	879	3	945	1		
945	3	981	3	1039	5	991	5
1017	3	1119	3				
1192	3	1209	1	1181	2		
		1290	2	1308	2		
1440	2	1421	3				
1552	2	1545	2	1527	3	1533	2
1603	2			1616	3	1634	2
1733	3			1707	1		
				1773	1		
1908	2			1881	1		
				1977	1		
2146	2			2161	1		
		2507	1	2607	1		
2699	3	2707	1				
2871	2	3038	1	2982	1		
3143	3	3167	1	3159	2		
3339	2	3364	1				
3639	2						
4097	4	3900	1				
4287	2			4149	3	3969	1
4564	3	4416	1				
4773	2	4642	1				
4983	1	4904	1	4948	1		
5105	1						
5227	1						
5557	1						
5730	1						
6022	4						
6193	2			6210	1		
6445	2			6495	1		
6938	2						
7455	2			8174	1		

Tab. 30 Debye-Scherrer-Diagramme von Mesitylen- und Hexamethylbenzol-komplexen (Mes = Mesitylen, HMB = Hexamethylbenzol)

IV. Untersuchungen an anderen Cyclopentadienyl-metall-komplexen

Während von den Di-cyclopentadienyl- und Di-benzol-metall-komplexen bereits eine Anzahl von Strukturbestimmungen vorlag und zu Vergleichszwecken herangezogen werden konnte, sind die Mono-, Tri- und Tetra-cyclopentadienyl-verbindungen noch nicht kristallographisch untersucht worden. Die Aufnahme von Debye-Scherrer-Diagrammen konnte daher zunächst nur den Zweck haben, einen ersten Überblick über die Anzahl der vorkommenden Gittertypen zu gewinnen und aus der eventuell festzustellenden Ähnlichkeit von Kristallstrukturen auf gleichen Molekülbau zu schliessen. Die Tabellen 31, 32 und 33 zeigen die Ergebnisse der Aufnahmen von Mono-, Tri- und Tetra-cyclopentadienylen. Eine Indizierung und Bestimmung der Elementarzellendimensionen, die aus Pulveraufnahmen nur für kubische, tetragonale, hexagonale und bisweilen auch für rhombische Gitter möglich ist, wurde versucht, führte aber in keinem Falle zum Erfolg.

Die Diagramme von $Nb(C_5H_5)_4$ und $Ta(C_5H_5)_4$ stimmen fast völlig überein. Die Komplexe von Metallen der vierten Nebengruppe lieferten allgemein Pulverdiagramme von nur geringer Qualität; trotzdem liess sich feststellen, dass $Zr(C_5H_5)_4$ und $Hf(C_5H_5)_4$ in der Lage der intensivsten Linien übereinstimmen. Bei beiden Verbindungspaaren sind somit gleichartige Gitteranordnungen und Molekülformen wahrscheinlich.

Von $Mo(C_5H_5)_4$, das als mikrokristallines, sehr luftempfindliches Pulver vorliegt, wurden trotz mehrfacher Versuche keine Pulverdiagramme mit unterscheidbaren Linien erhalten. Die Verbindung ist möglicherweise strahlungsempfindlich, doch konnte dafür wegen der dunklen Farbe sowohl des Komplexes selbst als auch seiner Zersetzungsprodukte kein eindeutiger Beweis erbracht werden.

KCp		TlCp	
$\sin^2\vartheta .10^4$			
gef.	I	gef.	I
261	3		
		341	2
537	5		
679	4	61o	4
788	3		
		934	3
1215	2		
1331	2	1391	4
1452	1		
1539	1	1552	2
1616	1	1667	1
1733	4	184o	4
1922	3		
2248	2	2132	4
2425	2		
2561	1	2622	1
2777	1	2761	1
3176	1		
3339	1		
		3472	1
		3639	2
38o7	1	3773	2
		3943	3
		4o8o	1
4529	1		
4895	2		
		5157	2
54o1	1		
6479	1		
		6611	3

Tab. 31 Debye-Scherrer-Diagramme von Mono-cyclopentadienyl-metall-verbindungen ($Cp = C_5H_5$)

$TiCp_3$		$ZrCp_3$	
$\sin^2\vartheta .10^4$			
gef.	I	gef.	I
256	4	284	3
377	4	391	5
418	5		
5o6	3	483	4
627	2		
		76o	1
826	3		
		924	2
		13o8	2
		1894	1
		2o19	4
		2146	1
		2395	1
		2715	1
		2966	2
		3241	1
		3655	2
		6159	2

Tab. 32 Debye-Scherrer-Diagramme von Tri-cyclopentadienyl-metall-verbindungen ($Cp = C_5H_5$)

$ZrCp_4$		$HfCp_4$		$NbCp_4$		$TaCp_4$		UCp_4		$ThCp_4$	
$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$											
gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I	gef.	I
										140	5
224	2			213	3	199	3			229	5
296	5	272	5	267	2			296	5	302	5
351	4	332	5	332	5	320	5	351	4		
469	3	469	2	432	1						
				491	1	498	1				
577	2	561	2	618	1	602	2				
				670	1	696	1				
				723	1	816	1	826	3		
855	3	884	4	924	3	914	3	986	4	1007	3
1028	2	1082	3	1103	2	1082	3	1181	2		
		1367	2	1284	2	1308	2	1238	2		
		1440	1	1403	1						
				1539	1	1502	2				
				1616	1			1680	1		
								1746	1		
		1894	1	1894	2	1881	2	1881	1	1867	2
1949	3	1977	3					1949	1	1922	2
		2175	2	2146	1	2118	1				
		2321	1	2277	3	2262	2	2219	3	2219	3
		2500	3	2485	2	2470	1	2380	2	2365	2
		2746	1	2730	2						
				2871	1						
		3143	1					3079	2	3095	3
				3241	2	3224	1	3290	1	3290	2
		3323	1	3422	1			3323	2		
		3555	3	3689	1	3639	1	3639	1	3605	1
				3858	1			3824	1	3773	1
				4029	1			3995	1		
				4651	1			4477	1	4425	1
		4948	1					5035	1	4965	1
		5209	1					5209	1	5140	1
		5488	1					5366	1	5349	1
		5765	1					5920	1	5868	1
										6311	1
										6512	1
								7270	1	7208	3
										7347	1
										7882	3
										8078	1
										8597	3
										8716	1
										9145	1
										9240	1

Tab. 33 Debye-Scherrer-Diagramme von Tetra-cyclopentadienyl-metall-verbindungen (Cp = C_5H_5)

D) Experimenteller Teil

I. Infrarot-spektroskopische Messungen

1. Aufnahme der Spektren [58]

Sämtliche Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrophotometer Modell 21 aufgenommen. Im Spektralbereich von 5000 - 640/cm wurde ein NaCl-Prisma verwendet, das für die Messungen im langwelligen Gebiet von 670 - 250/cm gegen ein CsBr-Prisma ausgetauscht wurde. Ein CaF_2-Reststrahlenfilter, das sich unterhalb 400/cm in den Strahlengang einschaltete, diente zur Unterdrükkung des im fernen Infrarot besonders störenden Streulichts und der starken Wasserabsorptionen. Zum gleichen Zweck wurden der Spektrograph und sein Substanzraum mit getrocknetem, auf etwa 30°C vorgewärmten Stickstoff gespült.

2. Eichung des Gerätes

NaCl-Bereich			CsBr-Bereich		
ν (cm^{-1})	λ (μ)	Herkunft	ν (cm^{-1})	λ (μ)	Herkunft
3735,5	2,673	H_2O	667,2	14,986	CO_2
3027,6	3,303	Polystyr.	419	23,85	H_2O
2347,0	4,261	CO_2	398	25,14	H_2O
1560,1	6,410	H_2O	376	26,62	H_2O
993,0	10,073	NH_3	335	29,83	H_2O
667,2	14,986	CO_2	328	30,51	H_2O
			303	33,01	H_2O
			289	34,53	H_2O
			267	37,50	H_2O

Tab. 34 Verzeichnis der Eichbanden

Um die Reproduzierbarkeit der Wellenzahlskala zu sichern, wurde bei jedem Prismenwechsel eine Eichkurve aufgenommen. Das Gerät wurde zu diesem Zweck als Einstrahl-Spektrophotometer mit konstantem elektronischen Testsignal verwendet. Als Eichbanden dienten im CsBr-Bereich einige intensive H_2O- und CO_2-Schwingungen, die erschienen, sobald die atmosphärische Luft Zutritt zum Substanzraum hatte. Für den NaCl-Bereich wurden als Eichbanden neben Schwingungen von CO_2 und Wasserdampf auch solche von NH_3 sowie die Absorption einer Polystyrolfolie verwendet (Tab. 34). Bei Abweichungen der registrierten von den wahren Wellenzahlen wurden die Korrekturen den Eichkurven entnommen und zur Auswertung der Spektren berücksichtigt.

3. Vorbereitung der Substanzen

Alle festen Substanzen wurden frisch sublimiert, mit Nujol zu einem feindispersen Brei verrieben und dieser zwischen NaCl- bzw. CsBr-Fenster zu einem Film gepresst. Die Schichtdicke wurde durch Bleidichtungsringe festgelegt und variierte von 0,01 bis 0,1 mm. Um die Eigenabsorptionen von Nujol eliminieren zu können, wurden im Bereich von 5000 - 1330/cm zusätzlich Aufnahmen mit in Hostaflonöl [59] verriebenen Substanzen hergestellt.

Die Flüssigkeiten wurden frisch destilliert und ohne ein Verdünnungsmittel zwischen die Küvettenfenster gebracht. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen erfolgte die Präparation unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff. Zersetzliche Substanzen und alle Verbindungen, die keine intensiven Banden lieferten, wurden mehrfach mit verschiedenen Schichtdicken vermessen.

II. Kristallographische Untersuchungen

1. Aufnahme und Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen (vgl. [42])

Die Diagramme wurden mit einem Halbwellen-Röntgengerät Müller Mikro 81 und einer Pulverkamera vom effektiven Umfang 180 mm aufgenommen. Für die meisten Aufnahmen diente Cr-K_α-Strahlung der Wellenlänge 2,2909 Å, die durch ein Vanadin-Filter von der K_β-Strahlung befreit wurde. Einige Messungen wurden auch mit Co-K_α-Strahlung der Wellenlänge 1,7902 Å durchgeführt (die K_β-Strahlung wurde mit Fe-Filter ausgesondert) und die Ergebnisse nach der Formel

$$\sin^2\vartheta_{CrK_\alpha} = 1{,}6736 \sin^2\vartheta_{CoK_\alpha} \qquad \text{(VIII)}$$

auf die Wellenlänge der Chromstrahlung umgerechnet.

Die Substanzen wurden fein verrieben und in Röhrchen aus Spezialglas [60] von 0,01 mm Wandstärke und 0,3 - 0,5 mm Durchmesser eingeschmolzen. Um die Substanzröhrchen für die Vermessung von luft- und hydrolyse-empfindlichen Stoffen vollständig von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren zu befreien, wurden sie in ein grösseres Schlenkrohr gebracht, das im Hochvakuum auf 200° C aufgeheizt und anschliessend mit gereinigtem Stickstoff gespült wurde. Das Evakuieren und Aufheizen wurde mehrmals wiederholt. Ein Substanzröhrchen wurde dann im N_2-Gegenstrom dem Schlenkrohr entnommen und mit seinem trichterförmig erweiterten Ende an der seitlichen Öffnung des in Abb. 15 dargestellten Abfüllrohres durch aufgetropftes Picein dicht befestigt. Anschliessend konnte das Verreiben, Abfüllen und Abschmelzen der Substanz unter sicherem Luftausschluss erfolgen.

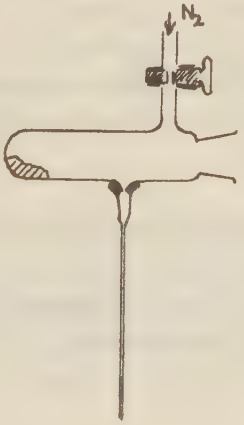


Abb. 15

Eine Zersetzung der Probe infolge undichten Einschmelzens, das bei der extrem geringen Glaswandstärke nicht immer zu vermeiden war, wurde in den meisten Fällen an Farbänderungen leicht erkannt.

Das Röhrchen wurde mit Klebwachs an der axialen Halterung in der Kamera befestigt und im Justiermikroskop zentriert. Der Film wurde doppelt gelocht und asymmetrisch eingelegt. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Dicke des Röhrchens und Streuvermögen der Substanz 5 - 2o Stunden. Von zersetzlichen Substanzen und von solchen, die keine einwandfreien Diagramme lieferten, wurden stets mehrere Aufnahmen unter variierten Bedingungen hergestellt. Die Filme (Sorte Röntgen X der Fa. Perutz GmbH. [61]) wurden im Röntgen-Rapid-Entwickler Agfa 3o [62] entwickelt; in einzelnen Fällen wurde versucht, durch Abschwächen (Agfa 7oo) oder Verstärken (Agfa 6o3) eine Erhöhung der Kontraste zu erreichen.

Zur Auswertung wurden die Filme auf einen Leuchttisch gebracht und mit einem Präzisionsmasstab ausgemessen. Die Ablesungen waren auf $\pm$0,1 mm genau. Die Lage des Strahlenaustrittspunktes wurde durch Mittelwertsbildung aus allen Reflexen bis $\vartheta = 45^\circ$ ermittelt. Wo auch im Rückstrahlbereich Linien von genügendem Kontrast auftraten, wurden sie in gleicher Weise zur Festlegung des Strahleintrittspunktes benutzt. In diesen Fällen wurde eine Umfangkorrektur durchgeführt; die Abweichungen der wirklichen von der theoretischen Filmlänge betrugen zwischen 0 und - 0,3 %. Aus den Winkelbeträgen wurden die Werte für $\sin^2\vartheta$ gebildet.

a) Indizierung für das kubische System

Aus den Gleichungen (VI) und(VII) lässt sich für das kubische System die folgende Beziehung ableiten:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\,(h^2 + k^2 + l^2) \qquad \text{(IX)}$$

Da die Millerschen Indizes h, k und l kleine ganze Zahlen sind, müssen sich die Werte von $\sin^2\vartheta$ als ganzzahlige Vielfache einer Konstanten $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$ darstellen lassen, wobei im Bereich von 1 bis 5o die Faktoren 7, 15, 23, 28, 31 und 47 nicht vorkommen dürfen. Die Konstante A ist durch Ausprobieren zu finden. Als zusätzliche Hilfe kann dabei dienen, dass auch die Differenzen der aufeinanderfolgenden $\sin^2\vartheta$-Beträge kleine ganzzahlige Vielfache von A sein müssen.

Da die wichtigsten systematischen Fehler, mit denen das Debye-Scherrer-Verfahren behaftet ist, bei den höchsten Interferenzen um $\vartheta = 90^\circ$ praktisch verschwinden, wurden für die genaue Berechnung der Gitterkonstanten a die "letzten Linien" mit möglichst grossen Beugungswinkeln benutzt.

b) Indizierung für das rhombische System

Die Beziehung zwischen den Beugungswinkeln ϑ und den Gitterkonstanten a, b und c lautet für das rhombische System:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \qquad \text{(X)}$$

Ersetzt man darin $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ durch A, $\frac{\lambda^2}{4b^2}$ durch B und $\frac{\lambda^2}{4c^2}$ durch C, so ergibt sich die abgekürzte Schreibweise

$$\sin^2\vartheta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \qquad \text{(XI)}$$

Jeder Wert von $\sin^2\vartheta$ bildet also die Summe dreier Zahlen, die ihrerseits Produkte der Konstanten A, B und C mit den Quadratzahlen 0, 1, 4, 9, 16 ... darstellen. Diese Gleichung ist auf Grund von Pulveraufnahmen im allgemeinen nicht lösbar, doch ergab sich, wie in Abschnitt C/III/3

erläutert, aus dem Vergleich der Diagramme mit denen ähnlich gebauter Substanzen, deren Gitterkonstanten bereits bekannt waren, die Möglichkeit einer probeweisen Indizierung der intensivsten Reflexe mit den niedrigsten Indizes. Die daraus zunächst grob berechneten Konstanten A, B und C wurden nun zur weiteren Indizierung benutzt. Dabei dienten die von den Vergleichsaufnahmen bekannten Intensitäten der Reflexe und ihre Auswahlregeln zur Orientierung. Schliesslich wurden die Zahlenwerte unter Berücksichtigung der grösseren Genauigkeit bei höheren Beugungswinkeln derart abgestimmt, dass die Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem $\sin^2\vartheta$ für alle Linien ein Minimum wurde. Aus den so ermittelten Konstanten A, B und C wurden die Gitterparameter a, b und c berechnet.

c) Indizierung für das monokline System

Die Beziehung zwischen den Beugungswinkeln einer Pulveraufnahme und den vier Parametern a, b, c und β einer monoklinen Elementarzelle hat die Form

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2 h^2}{4a^2\sin^2\beta} + \frac{\lambda^2 k^2}{4b^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2\sin^2\beta} - \frac{\lambda^2 hl.\cos\beta}{2ac.\sin^2\beta} \qquad \text{(XII)}$$

Auch diese Gleichung lässt sich vereinfacht schreiben:

$$\sin^2\vartheta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl \qquad \text{(XIII)}$$

Die $\sin^2\vartheta$-Werte sind also Summen von vier Zahlen. Drei davon bilden Produkte der Konstanten A, B und C mit den Quadratzahlen 0, 1, 4, 9, 16 ...; die Faktoren hl von D sind, wie ersichtlich, von den Faktoren h^2 und k^2 der Konstanten A und C abhängig und können die Werte aller kleinen ganzen Zahlen annehmen. Weiter muss berücksichtigt werden, dass auch die Konstanten A, C und D voneinander abhängen, lediglich die Konstante B ist der Gitterkonstante b indirekt proportional. Das letzte Glied der Summe kann positiv oder negativ werden, je nachdem, ob h und l gleiche oder verschiedene Vorzeichen haben. Zu den 8 Gitterebenen

mit gleichen Absolutwerten von h, k und l (hkl, $\bar{h}$kl, h$\bar{k}$l, hk$\bar{l}$, $\bar{h}\bar{k}$l, h$\bar{k}\bar{l}$, $\bar{h}$k$\bar{l}$, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) gehören also je zwei Reflexe im Pulverdiagramm, die in den Tabellen mit hkl und hk$\bar{l}$ bezeichnet wurden.

Auf Grund von Gleichung (XII) können Pulveraufnahmen im allgemeinen nicht indiziert werden. Mit Hilfe des vorliegenden Vergleichsmaterials war jedoch eine Indizierung in der bereits für das rhombische System beschriebenen Art erfolgreich. Wegen der fast doppelt so grossen Linienzahl und der gegenseitigen Abhängigkeit der Konstanten A, C und D kommt jedoch den ermittelten Gitterkonstanten hier eine geringere Genauigkeit zu.

2. Dichtebestimmungen

Aus den röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten errechnet sich die Dichte nach der Formel

$$\varrho = \frac{m_z}{V_z} = \frac{n_z M_1 M}{V_z} \cdot 1o^{24} \qquad \text{(XIV)}$$

Dabei bedeuten:

ϱ = Dichte ($g.cm^{-3}$);
m_z = Masse der Elementarzelle (g);
n_z = Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle;
M_1 = Masse der Atomgewichtseinheit = $1{,}66oo \cdot 1o^{-24}$ g;
M = Molekulargewicht in relativen Einheiten;
V_z = Volumen der Elementarzelle ($Å^3$).

$V_{z(kubisch)} = a^3$ ($Å^3$);
$V_{z(rhombisch)} = a.b.c$ ($Å^3$);
$V_{z(monoklin)} = a.b.c.\sin\beta$ ($Å^3$).

Die pyknometrische Dichtebestimmung konnte bei den meisten nicht hydrolyseempfindlichen Substanzen mit Dichten zwischen 1 und 3,19 $g.cm^{-3}$ nach der Schwebemethode in einer wässrigen Lösung von K_2HgJ_4 erfolgen [63]. Dazu wurden einige Kriställchen des zu untersuchenden Stoffes in ein

Schlenkrohr gebracht, mit wenig Wasser versetzt und anschliessend so lange vorsichtig gesättigte Lösung von K_2HgJ_4 zugetropft, bis die ersten Kristalle in den Schwebezustand übergingen. Durch mehrmals abwechselndes Evakuieren und Belüften wurden nun die in der Flüssigkeit vorhandenen und besonders an kleinen Kristallen hartnäckig haftenden Gasblasen ausgetrieben. Wenn der letzte der Kristalle auch bei Evakuieren im Schwebezustand blieb, wurde eine Probe der Flüssigkeit in ein 2 ml-Pyknometer gefüllt und ausgewogen. Es wurden stets mehrere solcher Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Bei luftempfindlichen Substanzen wurden alle verwendeten Flüssigkeiten sorgfältig luftfrei gemacht und mit N_2 gesättigt.

Da sich zeigte, dass $C_6H_6CrC_5H_5$ und $C_6H_6MnC_5H_5$ mit K_2HgJ_4-Lösung unter Abscheidung von Quecksilber reagierten, wurde hier eine wässrige $ZnCl_2$-Lösung als Schwebeflüssigkeit benutzt. Sie ist für Stoffe mit Dichten bis etwa 2 $g.cm^{-3}$ verwendbar; bei höheren Konzentrationen sinkt die Genauigkeit durch die wachsende Viskosität der Lösung.

Die Dichtebestimmung in einem Gemisch aus Paraffinöl und Hostaflon erwies sich bei dem ausserordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen $Be(C_5H_5)_2$ als brauchbar. Die Kristalle lösten sich darin langsam in geringem Masse, was jedoch die Qualität der Messungen bei sorgfältigem Luftausschluss nicht beeinträchtigte. Ungünstig wirkte sich dagegen die ziemlich grosse Viskosität der Schwebeflüssigkeit aus, die die Einstellung der Gleichgewichtslagen der Kristalle sehr verzögerte. Es erwies sich als zweckmässig, die Kristalle, nachdem der Schwebezustand erreicht zu sein schien, noch einige Zeit zu beobachten und ein eventuelles Absinken oder Aufsteigen durch eine am Gefäss angebrachte Skala zu verfolgen.

III. Darstellung von Substanzen

1. Di-cyclopentadienyl-quecksilber

$Hg(C_5H_5)_2$ wurde nach dem von Kögler [64] angegebenen Verfahren dargestellt, wobei wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen besonderer Wert auf Schutz vor Lichteinwirkungen und auf rasche Präparation gelegt wurde. Das schwachgelbe Präparat hatte nach zweimaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 85° C. Es wies bei Aufbewahren unter Stickstoff im Dunkeln bei - 5o° C nach drei Monaten noch keinerlei Anzeichen von Zersetzung auf, dagegen färbte es sich bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht innerhalb weniger Minuten sowohl an der Luft als auch unter Stickstoff dunkelgrünlich. Die von Kögler beobachtete leichte Zersetzlichkeit kann demnach nur zum Teil bestätigt werden. Sie beruht offenbar auf der grossen Lichtempfindlichkeit der Verbindung. Ausserdem ist anzunehmen, dass spurenweise vorhandene Verunreinigungen die Zersetzung katalytisch sehr beschleunigen.

Die Darstellung nach Wilkinson [65] führte trotz wiederholter Versuche wegen Zersetzung der Lösungen während des langwierigen Extraktionsverfahrens nicht zu befriedigend reinen Substanzen.

2. Cyclopentadienyl-indium

InC_5H_5 wurde nach dem Verfahren von Hofmann [66] aus Natrium-cyclopentadienyl und $InCl_3$-Aetherat über das Indium-tri-cyclopentadienyl dargestellt. Die Substanz zeigte die dort beschriebenen Eigenschaften und wurde wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit sofort nach der Resublimation vermessen.

3. Di-indenyl-eisen

$Fe(C_9H_7)_2$ wurde nach dem Verfahren von Seus [35] dargestellt, allerdings erschien es ratsam, alle Lösungen unter Luftausschluss zu handhaben. Das Präparat wies die beschriebenen Eigenschaften und einen Schmelzpunkt von 180°C auf.

4. Di-cyclopentadienyl-calcium und
Di-cyclopentadienyl-strontium

$Ca(C_5H_5)_2$ und $Sr(C_5H_5)_2$ wurden nach dem von Stölzle [67] beschriebenen Verfahren dargestellt. Die dort erwähnte weitgehende Zersetzung der Produkte bei den hohen Sublimationstemperaturen (265° C bzw. 360 - 440° C) erwies sich dabei als unvermeidlich. Sie beruhte aber offensichtlich zum Teil auf einem Zerfall der dampfförmigen Substanzen an der erhitzten Glaswand, wo stets Metallspiegel zu beobachten waren. Dadurch, dass das Sublimationsgefäss nicht weiter in den Asbestrohrofen eingeschoben wurde als unbedingt erforderlich, konnten die Verluste etwas vermindert werden. Die Substanzen zeigten die von Stölzle beschriebenen Eigenschaften, ihre Identität wurde durch Aufnahme von Spektren im kurzwelligen Infrarotbereich gesichert.

E) Zusammenfassung

Im infrarotspektroskopischen Teil der Arbeit wurden Spektren von Metall-mono-, -di-, -tri- und -tetra-cyclopentadienylen, Metall-cyclopentadienyl-hydriden und deren Hydrochloriden, Metall-di-indenylen und -di-tetrahydro-indenylen sowie von Di-benzol-metall-komplexen im CsBr-Bereich aufgenommen und diskutiert. Die beobachteten Banden wurden mit Hilfe spektroskopischer Auswahlregeln bestimmten Normalschwingungen der Molekülgerüste zugeordnet und daraus Symmetriekraftkonstanten berechnet, die Rückschlüsse auf Charakter und Festigkeit der Bindungen zwischen Metall und Liganden gestatten. Die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen weisen auf das Vorkommen folgender Bindungsarten hin:

1. kovalent-koordinative Bindung: Metall-Ring-Valenz-Schwingung bei 330 - 450/cm (bei Komplexen der meisten Nebengruppenmetalle beobachtet);
2. zentrische σ-Bindung: Metall-Ring-Valenz-Schwingung unter 330/cm (nur bei Komplexen von Hauptgruppenelementen beobachtet);
3. normale kovalente Bindung: Metall-Ring-Valenz-Schwingung in dem von anderen Metallorganylen her bekannten Bereich (z.B. bei Hg-Komplexen beobachtet);
4. überwiegend elektrostatische Bindung: keine Metall-Ring-Schwingung möglich (bei Komplexen von Alkali- und Erdalkalimetallen und von Mn vorliegend).

An Komplexen, für die auf Grund anderer Messungen ein gewinkelter Bau bereits wahrscheinlich war, wurde die Winkelung durch die Messergebnisse in Verbindung mit Symmetrieüberlegungen bestätigt und eine Abschätzung der Bindungswinkel durchgeführt.

Von den Metall-di-indenylen und -di-tetrahydro-indenylen wurden Spektren im NaCl-Bereich aufgenommen. Aus der Anzahl der auftretenden Banden konnten durch Symmetrieüberlegungen und spektroskopische Auswahlregeln Schlüsse auf die vorliegende Molekülgestalt und Bindungsart gezogen

werden. Es wurde eine Zuordnung von Bandengruppen zu den theoretisch zu erwartenden C-C- und C-H-Schwingungstypen vorgenommen.

Aufgabe der röntgenographischen Untersuchungen war es, einen Überblick über die Anzahl der bei Cyclopentadienyl- und Benzol-metall-komplexen vorkommenden Gittertypen zu gewinnen. Es wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen und mit denen von Komplexen bekannter Struktur verglichen. Die Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

1. Di-cyclopentadienyl-beryllium kristallisiert monoklin analog zu Ferrocen. Es gelang, das Diagramm vollständig zu indizieren und die Gitterparameter zu bestimmen. Die Röntgendichte stimmt gut mit der pyknometrisch ermittelten Dichte überein. Die systematischen Reflexauslöschungen sind weitgehend die gleichen wie im Ferrocen, so dass für den festen Zustand eine zentrosymmetrische Molekülgestalt anzunehmen ist. Aus der Länge der bc-Diagonalen der Elementarzelle konnten für $Be(C_5H_5)_2$ ebenso wie für $Mg(C_5H_5)_2$ Metall-Kohlenstoff-Abstände abgeschätzt werden.
2. Benzol-chrom-cyclopentadienyl und Benzol-mangan-cyclopentadienyl kristallisieren ebenfalls analog zu Ferrocen. Die Diagramme wurden indiziert und die Zellendimensionen bestimmt. Aus den systematischen Reflexauslöschungen geht hervor, dass die Lagen der Molekülzentren und -achsen in der Elementarzelle die gleichen sind wie im Ferrocen. Röntgenographische und pyknometrische Dichte der beiden Verbindungen stimmen gut überein.
3. Di-benzol-vanadin kommt ausser in der bereits bekannten monoklinen (ferrocen-analogen) noch in einer kubischen Modifikation vor, die beim Auskristallisieren der Verbindung aus Lösungen bei tiefer Temperatur entsteht und dieselbe Molekülanordnung in der Zelle wie Di-benzol-chrom aufweist. Die Packungsdichten der beiden Modifikationen unterscheiden sich nur wenig. Die Gitterkonstante wurde bestimmt; aus der Länge der Raumdiagonalen

des Elementarwürfels im Vergleich zu Di-benzol-chrom konnten die V-C-Abstände abgeschätzt werden.

4. Di-benzol-molybdän und Di-benzol-wolfram bilden rhombische Gitter analog zu Ruthenocen. Die Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme ergab die Dimensionen der Elementarzellen. Die systematischen Reflexauslöschungen weisen darauf hin, dass die Metallatome in den beiden Verbindungen ebenso wie bei Ruthenocen ein annähernd flächenzentriertes Gitter bilden.
5. Eine Reihe weiterer Aromaten-metall-komplexe kristallisiert in verschiedenen bisher unbekannten Gittertypen, doch ergaben sich weitgehende Analogien in den Pulverdiagrammen von Di-mesitylen-chrom und Di-mesitylen-vanadin, Di-hexamethylbenzol-chrom und Di-hexamethylbenzol-eisen, Tetra-cyclopentadienyl-niob und Tetra-cyclopentadienyl-tantal sowie Tetra-cyclopentadienyl-zirkon und Tetra-cyclopentadienyl-hafnium. Bei diesen Verbindungspaaren sind somit jeweils gleichartige Gitteranordnungen und Molekülformen wahrscheinlich.

Literaturverzeichnis

1) S.A.Miller, J.A.Tebboth und J.F.Tremaine, J.Chem.Soc. 632 (1952)
2) T.J.Kealy u. P.L.Pauson, Nature 168 (1951), 1032
3) E.O.Fischer u. W.Hafner, Z.Naturforschg. 10b (1955),665
4) M.E.Djatkina, Usspechi chimii XVII (1958), Heft 1, 57
5) E.O.Fischer und H.P.Fritz in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Herausg. H.J.Emeléus u. A.G.Sharpe, Acad.Press Inc. New York (1959), 55
6) G.Wilkinson und F.A.Cotton in "Progress in Inorganic Chemistry", Herausg. F.A.Cotton, Interscience Publ. New York - London (1960) 1, 1
7) E.O.Fischer u. H.P.Fritz, Angew.Chem. 73 (1961), 353
8) Hersteller: Fa. Leybold's Nachf., Köln-Bayental
9) Ju.T.Strutschkow, J.Obschtsch.chimii 27 (1957), 2039
10) vgl. G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, Princeton, N.J. (1956), 134 ff.
11) H.P.Fritz, Chem.Ber. 92 (1959), 780
12) vgl. R.Mecke und K.Kerkhoff in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen I./2. Teil, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1951), 231 ff.
13) E.R.Lippincott und R.D.Nelson, Spectrochim. Acta 10 (1958), 307
14) H.P.Fritz et al., Chem.Ber. 92 (1959), 3246
15) D.N.Shigorin in "Proceed.Conf.on Molecular Spectroscopy",Herausg.Thornton u. Thompson, London (1958),226
16) H.K.Wiese u. C.A.Cohen, Chem.Abstr. (1957), 8664 g
17) loc.cit. 12), S. 172
18) G.L.Hardgrove u. D.H.Templeton, Acta cryst. 12(1958),28
19) loc.cit. 10), S. 187
20) E.Weiss, Z.anorg.allg.Chem. 287 (1956), 236
21) E.O.Fischer u. S.Schreiner, Chem.Ber. 92 (1959), 938
22) L.D.Dave, D.F.Evans und G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London), (1959), 3684
23) loc.cit. 10), S. 169

24) E.Weiss, unveröffentlicht
25) E.O.Fischer und H.Speiser, unveröffentlicht
26) W.Strohmeier, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 6o (1956), 58
27) R.K.Sheline, J.chem.Physics 18 (195o), 6o2
28) A.Treiber und Y.Hristidu, unveröffentlicht
29) A.D.Liehr, Naturwiss. 44 (1957), 61
3o) M.L.H.Green, C.N.Street und G.Wilkinson, Z.Naturforschg. 14b (1959), 738
31) G.Wilkinson u. J.M.Birmingham, J.A.C.S. 77 (1955),3421
32) Messungen in unserem Labor
33) K.Fichtel, neuere Messungen
34) E.Ruch, Habil.schr. Techn.Hochsch. München 1955; J.W.Linnett, Trans.Faraday Soc. 52 (1956), 9o4
35) D.Seus, Diss. Techn.Hochsch. München 1956
36) J.Trotter, Acta cryst. 11 (1958), 355
37) C.K.Ingold et al., J.chem.Soc. (London) (1936), 912, 121o; (1946), 222; S.Brodersen u. A.Langseth, Mat.Fys.Skr.Dan.Vid.Selsk. 1, no. 1 (1956)
38) loc.cit. [12], S. 295
39) F.Jellinek, Nature 187 (196o), 871
4o) H.P.Fritz et al., Spectrochim.Acta 17 (1961), 1o68
41) F.Röhrscheid, unveröffentlicht
42) vgl. H.Neff,"Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse", München (1959)
43) E.O.Fischer u. W.Pfab, Z.Naturforschg. 7b (1952), 377
44) J.D.Dunitz u. L.E.Orgel, Acta cryst. 9 (1956), 373
45) W.Pfab und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 274 (1953), 316
46) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 278 (1955), 219
47) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 284 (1956), 69
48) zu der hier verwendeten systematischen Nomenklatur der Raumgruppen vgl. G.Menzer, Z.Krist. 113 (196o), 155

49) E.Weiss u. E.O.Fischer, Z.Naturforschg. 10b (1955), 58
50) G.L.Hardgrove u. D.H.Templeton, Acta Cryst. 12(1959),28
51) F.Jellinek, Z.Naturforschg. 14b (1959), 737
52) E.Weiss und E.O.Fischer, Z.anorg.allg.Chem. 286 (1956), 142
53) E.Weiss, unveröffentlicht
54) A.I.Snow u. R.E.Rundle, Acta Cryst. 4 (1951), 348
55) J.E.Coop u. L.E.Sutton, J.chem.Soc. (1938), 1269
56) J.D.Dunitz u. L.E.Orgel, Nature 171 (1953), 121
57) F.Scherer, Diss. Universität München 1961
58) Frl. H.Hummel und Frl. A.Bühler danke ich für ihre Unterstützung bei der Aufnahme einiger Spektren. Die Durchführung der Arbeit wäre in diesem Umfange unmöglich gewesen, wenn mir nicht zahlreiche Mitarbeiter aus dem Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer bereitwilligst Substanzproben zu Messungen überlassen hätten. Ihnen allen sei ebenfalls herzlich gedankt.
59) Den Farbwerken Höchst danke ich für die Überlassung von Hostaflonöl verbindlichst.
60) Hersteller: Fa. Hanff, Seesen/Harz
61) Der Fa. Perutz GmbH. München danke ich für die grosszügige Überlassung des Filmmaterials
62) vgl. F.Lühr und A.Nürnberg, "Agfa-Rezepte", Wolfen (1952)
63) vgl. Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Stuttgart (1960), Band III/1, S. 216
64) H.Kögler, Diplomarbeit Techn.Hochsch. München 1956
65) G.Wilkinson und T.S.Piper, J.inorg.nucl.Chem. 2 (1956), 32
66) H.Hofmann, Diss. Techn.Hochsch. München 1959
67) G.Stölzle, Diss. Universität München 1961

Lebenslauf

Am 28. April 1932 wurde ich als Sohn des Fleischers Max Schneider und seiner Ehefrau Loni geb. Vogel in Dresden geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule, 1942 bis 1944 die Hauptschule und ab 1944 die Oberschule, alle in Dresden, und legte im Juni 1950 an der Oberschule Dresden-Nord die Reifeprüfung ab. Anschliessend begann ich eine Lehrzeit im Arzneimittelwerk Dresden, die ich im Februar und im August 1952 mit den Lehrabschlussprüfungen als Chemiewerker und Chemielaborant beendete. Im Wintersemester 1952/53 wurde ich zum Studium der Chemie an der Universität Greifswald zugelassen und legte 1956 die Diplom-Vorprüfungen ab. Im Wintersemester 1958/59 setzte ich mein Studium an der Universität München fort, wo ich am 31. Juli 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung bestand. Die Diplomarbeit und die Dissertation führte ich anschliessend unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer aus.